

RUBENS HESSE

**ESTUDO DE ROTAS ALTERNATIVAS PARA A FABRICAÇÃO DE ÍMÃS
COMPÓSITOS À BASE DE $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$**

Florianópolis

2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

RUBENS HESSE

**ESTUDO DE ROTAS ALTERNATIVAS PARA A FABRICAÇÃO DE ÍMÃS
COMPÓSITOS À BASE DE $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$**

Tese apresentada ao curso de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor.

Orientador: Prof. Paulo Antonio Pereira Wendhausen, Dr. Ing.

Florianópolis

2008

RUBENS HESSE

**ESTUDO DE ROTAS ALTERNATIVAS PARA A FABRICAÇÃO DE ÍMÃS
COMPÓSITOS À BASE DE $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$**

Essa tese foi julgada adequada para a obtenção
do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de
Materiais

Aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-
Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 19 de Dezembro de 2008

Prof. Dr. Paulo Antonio Pereira Wendhausen
Orientador – PGMat – UFSC

Prof. Dr. Carlos Augusto Silva de Oliveira
Coordenador – PGMat – UFSC

Banca Examinadora,

Prof. Dr. Aloísio Nelmo Klein
Presidente – PGMat – UFSC

Prof. Dr. Lírío Schaeffer
Membro Externo – Relator – LdTM – UFRGS

Prof. Dr. Hidetoshi Takiishi
Membro Externo – IPEN

Prof. Dr. João Cardoso de Lima
Membro – Dpto. Física – UFSC

Prof. Dr. Gean Vitor Salmoria
Membro – PGMat – UFSC

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária da
Universidade Federal de Santa Catarina

Hesse, Rubens

Estudo de rotas alternativas para a fabricação de ímãs compósitos à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ [tese] / Rubens Hesse ; orientador, Paulo Antonio Pereira Wendhausen. - Florianópolis, 2008.

99 f.: il., grafs., tabs.; 30 cm

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui bibliografia

1. Materiais magnéticos. 2. Difusão. 3. Ímãs - Fabricação.

I.Wendhausen, Paulo Antonio Pereira. II.Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. III. Título.

*A meus pais
Adhemar e Debora Hesse*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Paulo Antonio Pereira Wendhausen, pela confiança depositada em minha pessoa para a realização deste trabalho, pelo apoio e amizade ao longo destes anos.

Aos colegas Raul Brasil e Wilson Alexander Hormaza Rodriguez pelas discussões realizadas de mérito acadêmico, filosófico e ideológico.

Aos colegas de laboratório Agonir Wenginowicz, Cristiano da Silva Teixeira, Jaime Lozano, Marcos Daniel Vozer Felisberto e Tiago Jacques Schmidt pelos momentos de descontração e troca de idéias e, especialmente, ao Cristiano e ao Marcos pelo auxílio na realização dos ensaios de VSM.

A José Carlos Boareto e Rodrigo Pacher Fernandes pelo companheirismo e auxílio nas etapas iniciais da minha atividade no laboratório.

Aos acadêmicos Henrique Neves Bez e Martin Petrow Kostow pelo valioso auxílio no desenrolar das atividades de laboratório, especialmente no estágio final do trabalho experimental.

Aos colegas Leandro Arruda e Leonardo Ulian Lopes pelo auxílio com relação às análises de STA e interpretação dos difratogramas de Raio X.

Aos colegas de laboratório Robin Bahr Jr. e Thiago Bach pelas discussões extra curriculares de cunho aeronáutico e trocas de experiência relacionada à aviação experimental.

Aos meus familiares, pela compreensão e paciência durante esta jornada.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela bolsa de estudos concedida.

SUMÁRIO

RESUMO	IX
ABSTRACT	X
LISTA DE FIGURAS.....	XI
LISTA DE TABELAS	XIV
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XV
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XV
1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	16
2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1 – REVISÃO DA LITERATURA	19
2.2 – MODIFICAÇÃO INTERSTICIAL DO $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	25
2.3 – COERCIVIDADE DO $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	26
2.4 – LAÇO DE HISTERESE.....	30
2.4.1 - Propriedades do laço de Histerese.....	32
2.4.2 - Dificuldades na interpretação do laço de histerese.	33
2.5 – MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS MAGNÉTICOS	37
2.5.1 - Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM).....	37
2.5.2 - Técnica e Equipamento para Medidas em Circuito Fechado	38
2.6 – UNIDADES EM MAGNETISMO	40
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
3.1 – PREPARAÇÃO DA LIGA.....	41
3.1.1 – Preparação da mistura	43
3.1.2 – Redução Difusão – R/D	44
3.1.3 – Fragilização por Hidrogênio - HD.....	45
3.1.4 – Modificação Intersticial com Nitrogênio	46
3.1.5 – Lavagem da Liga	46
3.2 – PROCESSAMENTO DA LIGA.....	46
3.2.1 – Endurecimento Magnético	47
3.2.1.1 – Moagem.....	47
3.2.1.2 – Processo HDDR	48
3.2.1.3 – Compósito com Zinco	48
3.2.2 – Confecção dos corpos de prova (CDP)	48
3.3 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	51
3.3.1 - Medições Magnéticas em Histeresígrafo para Materiais Duros	51
3.3.2 - Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM).....	52
3.3.3 - Difração de Raios X.....	53
3.3.4 – Análise Térmica Diferencial – DTA	54
3.3.5 - Avaliação da Quadratura.....	55
3.3.6 - Avaliação da Textura.....	56

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1 – OBTENÇÃO DA LIGA $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	57
4.1.1 – Produção da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ base ferro carbonila Basf SM	59
4.1.2 - Nitrogenação da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$	60
4.1.3 – Obtenção da liga pelo processo HDDR	62
4.2 – CONSOLIDAÇÃO E ENDURECIMENTO	68
4.2.1 – Consolidação do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$	68
4.2.2 – Moagem Mecânica	74
4.2.2.1 – Ímãs compósitos para liga lavada anterior à moagem	83
4.2.2.2 – Ímãs compósitos para liga moída com resíduos da reação	86
5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	91
6 - SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	93
REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	94

RESUMO

Esta monografia trata do estudo de uma rota alternativa para a fabricação de ímãs à base do composto intermetálico $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. O estudo tem como base, principalmente, a síntese do composto, na forma de pó, e sua subsequente consolidação para a obtenção de ímãs. Alternativamente à rota tradicional, que utiliza o processo de fusão por indução, para a síntese do composto, escolheu-se uma rota onde a matéria prima na forma de pó é composta de óxido de samário e ferro. Esta mistura é submetida a um processo de redução utilizando cálcio como agente redutor, em temperaturas em torno de 800°C . Subseqüentemente ocorre a difusão do samário metálico reduzido no ferro, a uma temperatura de 1000°C , de forma a produzir o composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. Finalmente, é formado o composto final desejado ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$) mediante difusão no estado sólido à baixa temperatura (450°C) dos átomos de nitrogênio nas partículas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. De forma a obter um ímã, os pós são consolidados pela utilização de resina e zinco como agentes de união. Este estudo demonstrou que a introdução da etapa de nitrogenação, anteriormente à lavagem dos resíduos da redução, é a chave para a melhoria das propriedades dos ímãs. Este efeito é atribuído, principalmente, ao fato de a oxidação do composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ser parcialmente ou totalmente evitada, quando da mudança na rota de processamento. Além disso, um tratamento adequado com hidrogênio, no qual este é introduzido intersticialmente, pode ser uma importante estratégia na obtenção de partículas monocristalinas, facilitando seu alinhamento durante a conformação do ímã. Por outro lado pode ser comprovado que um tratamento com hidrogênio conhecido por HDDR (hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação) pode ser aplicado com sucesso ao composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, de maneira a se obter um material nanoestruturado. Entretanto, ao contrário do que era esperado, após a nitrogenação do pó obtido por HDDR, este não apresenta uma elevada coercividade. Isso é atribuído à formação de grande quantidade de ferro livre após a nitrogenação à baixa temperatura. Uma etapa de moagem foi introduzida após a nitrogenação como uma variação na rota para promover o endurecimento magnético. Esta se mostrou como um meio mais efetivo para melhorar as propriedades magnéticas do pó. A introdução desta etapa tornou possível a obtenção de coercividades de 900 kA/m e remanências de $0,6 \text{ T}$, os quais são comparáveis aos valores obtidos para ímãs compósitos de Nd-Fe-B comerciais. A consolidação do pó, pela utilização de resina ou zinco metálico não produziu variação significativa nas propriedades magnéticas. Como esperado, um tratamento térmico nos ímãs consolidados com zinco possibilitou o aumento da coercividade de 200 kA/m para valores superiores a 800 kA/m . Isto, no entanto, produz uma redução nos valores da remanência, que acompanhado de uma mudança na quadratura da curva de desmagnetização no segundo quadrante. Para algumas condições a quadratura foi melhorada, enquanto que para outras, foi reduzida, dependendo das condições de processamento como temperatura e tamanho de partícula.

ABSTRACT

This monograph thesis concerns the study of alternative processing routes regarding the fabrication of permanent magnets based on the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ intermetallic compound. The study is mainly based on the compound synthesis in powder form and its subsequently shaping to get the final magnet body. Instead of the traditional induction melting of metallic samarium and iron for the compound synthesis, a route was chosen, whereas at least one of the starting raw materials is oxide form and iron in powder form. This mixture is then subjected to a reduction process at around 800°C using calcium as a reduction agent. Subsequently the reduced metallic samarium and iron are let to diffuse in order to form the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ compound at 1000°C . Finally the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ target compound is formed by a low temperature (450°C) solid state diffusion process of nitrogen in the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ particles. In order to get a bulk magnet the powders were consolidated by using resin or zinc as bonding agents. This study have demonstrated that the incorporation of the nitrogenation cycle, prior to the elimination of the reduction-diffusion reaction products, is a key on the improvement of the magnetic properties of the final magnet. This effect is mainly attributed to the fact that, by this change in processing route, the oxidation of the $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ compound is partially or almost completely avoided. Moreover, a suitable treatment with interstitially introduced hydrogen, before nitrogenation, might be an important add to improve the amount of monocrystalline particle, which in its turn might be more easily aligned during compaction (to get the final magnet). On the other hand it could be proved that a complete treatment with hydrogen, known as HDDR (hydrogenation desproportionation desorption recombination), could be successfully applied to $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ compound in order to get a nanostructured material. However, after nitrogenation, the HDDR powder did not show a high coercivity as expected. This is attributed to the formation of high amount of free iron after the low temperature nitrogenation. As a route variation an additional milling step was introduced after the nitrogenation process. This has been shown to be the more effective way to improve the overall magnetic properties of the powders. The addition of this step made it possible to achieve coercivities of 900 kA/m and a remanences of 0.6 T , which are comparable with the values achieved in commercially available Nd-Fe-B bonded magnets. The consolidation of the powder by using resin or metallic zinc did not produce any significant variation in the magnetic properties of the powders. As expected the subsequent heat treatment of the zinc containing magnets could enhance the coercivity from 200 kA/m to values as high as 800 kA/m . This, however, produced a reduction of the remanence followed by a significant change in the squareness of the second quadrant demagnetization curve. For some conditions the squareness was improved while for others it was reduced, depending on the heat treatment temperature and particle size.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação dos laços B-H e J-H com seus principais pontos característicos. Adaptado de (BIRMINGHAM, 2005)	19
Figura 2.2 – Linha do tempo do surgimento dos materiais magnéticos.....	21
Figura 2.3 – Representação de uma curva de desmagnetização idealizada onde a magnetização de cada partícula componente do ímã reverte sua magnetização em um intervalo de campo estreito.....	23
Figura 2.4 – Perfis de concentração de nitrogênio para partículas esféricas. O conteúdo de nitrogênio em equilíbrio é tido como 3,0. (SKOMSKI, 1996)	28
Figura 2.5 - Dependência do tamanho de partícula na coercividade do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$.(KOBAYASHI; SKOMSKI; COEY, 1995)	28
Figura 2.6 – Representação esquemática do processo HDDR para o composto Nd-Fe-B. Adaptado de (HARRIS, 1996)	29
Figura 2.7 – Laços de histerese para materiais ferromagnéticos (a) $M \times H$ e (b) $B \times H$ (c) curva de magnetização inicial. (SUNG; CZESLAW, 2002)	31
Figura 2.8 - Arranjo esquemático para medições do laço de histerese. A geometria do laço medido para um mesmo material é afetada pela geometria do componente. (BERTOTTI, 1998)	34
Figura 2.9 - Laço de histerese medido em arames de $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{7.5}\text{B}_{15}$ amorfo com diferentes comprimentos "l" (a) $l=13.1$ cm, (b) $l= 5.2$ cm. (BERTOTTI, 1998)	35
Figura 2.10 – Esquema de magnetômetro de amostra vibrante (PARKER, 1989)	37
Figura 2.11 - Diagrama de blocos para um histeresígrafo (PARKER, 1989)	38
Figura 2.12 - Arranjo de histeresígrafo com bobinas polares (STEINGROEVER)	39
Figura 2.13 - Planos potenciais entre pólos de alta permeabilidade $H = H_e$. Superfícies de potencial entre pólos saturados $H \neq H_e$. (STEINGROEVER)	40
Figura 2.14 - Bobinas de potencial para medição da diferença de potencial entre as extremidades da amostra. (STEINGROEVER)	40
Figura 3.1 – Fluxograma indicando o procedimento experimental utilizado no decorrer deste trabalho.....	42
Figura 3.2 – Aspecto do cadinho utilizado para a redução/difusão mostrando o êmbolo utilizado para a compactação da mistura em camadas alternadas de mistura e cálcio.	44
Figura 3.3 – Aspecto do forno utilizado para a produção da liga, na etapa de R/D, bem como da modificação intersticial com nitrogênio.	45
Figura 3.4 – Vista em corte do cadinho de moagem com abertura central e calotas semi-esféricas. As metades são unidas mediante o anel externo. A vedação é realizada por um anel O-ring, não mostrado.	47
Figura 3.5 – Representação esquemática da matriz de conformação dos CDP (a) e do dispositivo que provê o alinhamento em campo do material a ser compactado (b).49	
Figura 3.6 – Representação de como o dispositivo alinhador em conjunto com matriz e punção se posicionavam na prensa durante a compactação.	50
Figura 3.7 – Visão geral do histeresígrafo utilizado para a obtenção das curvas de desmagnetização.	51
Figura 3.8 – Coletânea das bobinas de detecção disponíveis, com cavidades de 10, 15, 26 e 40mm.....	52

Figura 3.9 – Representação esquemática do arranjo dos cadinhos no interior do forno.	54
Figura 3.10 – Diagrama apresentando as variáveis utilizadas no cálculo do fator de forma para a estimativa da quadratura da curva de desmagnetização para: (a) segundo quadrante, (b) primeiro e segundo quadrantes.	55
Figura 3.11 – Representação esquemática relacionando a diferença na polarização entre a direção fácil e difícil (grau de textura - ΔJ) com o grau de alinhamento das partículas.	56
Figura 4.1 – Curvas de desmagnetização obtidas por magnetometria de amostra vibrante VSM para a liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzida com: a) ferro carbonila CL; b) Ferro esponja; c) Ferro atomizado a água; d) Ferro carbonila CL fragilizado por hidrogênio anterior à modificação intersticial com N_2	58
Figura 4.2 – Difratomogramas das ligas produzidas por redução difusão onde: (a) mediante compactação da mistura no interior do cadinho; (b) sem compactação da mistura no interior do cadinho.	60
Figura 4.3 – Micrografias comparativas da geometria da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,9}$ produzida por redução difusão em ciclo único (a,b) com o pó de ferro que deu origem à liga (c)..	61
Figura 4.4 – Difrátograma da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,9}$ obtida por redução difusão após o processo de lavagem. Não foi detectada a presença de ferro- α (pico a $44,7^\circ$).	61
Figura 4.5 – Difratomogramas comparativos do processo de modificação intersticial efetuado na liga proveniente do lingote de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ estequiométrico (a); e da liga produzida por redução difusão (b) O tratamento foi realizado simultaneamente.....	62
Figura 4.6 – Difrátograma da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ parcialmente decomposta quando submetida a H_2 por 30min e 650°C	63
Figura 4.7 – Difrátograma da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, como saída do forno, mostrando a efetividade da desproporção pelo processo HDDR.	64
Figura 4.8 – Resultado da recombinação no processo HDDR para as temperaturas de 700°C (a), 735°C (b) e 775°C (c) por um período de 90 minutos	64
Figura 4.9 – Resultado do processo de nitrogenação para a liga submetida ao HDDR com recombinação a 735°C . (a) anterior à nitrogenação; (b) decomposição ocorrida durante o processo de nitrogenação.	65
Figura 4.10 – Difratomogramas mostrando a decomposição parcial da liga nitrogenada que foi submetida ao HDDR (a) material de referência; (b) material do lingote e (c) material da redução difusão.	66
Figura 4.11 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial da etapa de nitrogenação evidenciando o pico exotérmico aos 418°C imediatamente anterior à temperatura de patamar 450°C	67
Figura 4.12 – Representação do difratograma (a) e curva de desmagnetização (b) para a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,9}$ produzida por R/D em ciclo único e nitrogenado. Não é observada a presença de ferro- α	69
Figura 4.13 – Representação do difratograma (a) e curva de desmagnetização (b) para a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,9}$ produzida por R/D em ciclo único e nitrogenado. Observa-se a presença de ferro- α	70
Figura 4.14 – Curvas de desmagnetização para ímãs compósitos com zinco para (a) material que não apresentou a fase ferro- α e (b) Apresentou a fase ferro- α	71
Figura 4.15 - Microscopia eletrônica de varredura mostrando o caráter policristalino de uma partícula de Sm-Fe-N produzido por redução difusão com base no ferro carbonila.	73

Figura 4.16 – Aspecto do pó da fase magnética após a lavagem. Nota-se a aglomeração das partículas atribuída a uma formação de contatos durante a fase de R/D.	73
Figura 4.17 – Micrografias da liga Sm-Fe-N utilizando ferro carbonila CL onde fica clara a presença de aglomerados anterior à moagem e a quebra destes após 1 hora de moagem em moinho vibratório.	75
Figura 4.18 – Evolução do processo de moagem, obtida de forma seqüencial para tempos de 60 a 900 min, para a liga lavada anteriormente à moagem e ensaiada no VSM.	78
Figura 4.19 – Representação da evolução da textura em função do tempo de moagem para o material da figura 4.18.	79
Figura 4.20 - Evolução do processo de moagem, obtida de forma seqüencial para tempos de 60 a 900 min, para o material produzido por R/D como saído do forno e ensaiado no VSM.	81
Figura 4.21 – Comportamento das curvas de desmagnetização obtidas em histeresígrafo para o ímã compósito com resina fenólica obtido do material moído após lavagem	84
Figura 4.22 – Comportamento das curvas de desmagnetização obtidas em histeresígrafo para o ímã compósito com zinco obtido do material moído após lavagem	85
Figura 4.23 – Curvas de desmagnetização obtidas em histeresígrafo para o ímã compósito com resina fenólica obtidos do material moído a seco como saiu do forno.	88
Figura 4.24 – Curvas de desmagnetização obtidas em histeresígrafo para o ímã compósito com resina fenólica obtido do material moído como saiu do forno sob hexano.	89
Figura 4.25 – Curvas de desmagnetização obtidas em histeresígrafo para o ímã compósito com zinco obtido do material moído com resíduos (a) a seco (b) sob hexano.	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Propriedades magnéticas intrínsecas de compostos intermetálicos para ímãs. (KUHRT, 1995).....	20
Tabela 2.2 - Unidades utilizadas em magnetismo e fatores de conversão.....	40
Tabela 3.1 – Aspecto visual dos elementos envolvidos na produção da fase.....	43
Tabela 3.2 – Especificações dos meios aglutinantes para a confecção dos CDP.....	49
Tabela 4.1 – Valores de Q_{KJ} para os ímãs das figuras 4.12,13 e 14.....	73
Tabela 4.2 – Valores para o tamanho médio do cristalito calculados pela fórmula de Scherrer para o material da figura 4.18	79
Tabela 4.3 – Valores de Q_{KS} e Q_{KJ} para as curvas da figura 4.18 e 4.20	83

LISTA DE SÍMBOLOS

DTA	-	Análise térmica diferencial
H_a	-	Campo anisotrópico
H	-	Campo aplicado
$N<M>$	-	Campo desmagnetizante
H_e	-	Campo efetivo
H_{KJ}	-	Campo para 90% do valor da remanência
H_{KS}	-	Campo para 90% do valor da saturação
H_s	-	Campo relativo a saturação do ímã
BH_C	-	Coercividade indutiva
JH_C	-	Coercividade Intrínseca
CDP	-	Corpo de prova
N	-	Fator de desmagnetização
HDDR	-	Hidrogenação-decomposição-desorção-recombinação
Φ	-	Indicação de fluxo magnético
Q_{KS}	-	Índice representativo da quadratura da curva
Q_{KJ}	-	Índice representativo da quadratura do 2º quadrante
B	-	Indução magnética
B_r	-	Indução magnética remanente
M	-	Magnetização
M_s	-	Magnetização de saturação
M_r	-	Magnetização remanente
MT	-	Metais de transição
m_i	-	Momentos magnéticos
μ_0	-	Permeabilidade no vácuo
J	-	Polarização
J_s	-	Polarização de saturação
$(BH)_{Máx}$	-	Produto de energia máximo
R/D	-	Redução difusão
R_0	-	Tamanho de partícula
TR	-	Terras raras
T	-	Tesla
ΔV	-	Volume elementar

1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

No atual mercado industrial, fatores como produtividade, desempenho, eficiência e, cada vez mais, produtos ecologicamente corretos são requisitos que podem ser a diferença entre o sucesso e o fracasso de um produto frente ao consumidor final. O mercado produtor de materiais magnéticos e, especificamente, o de ímãs também não é exceção, sendo afetado diretamente pelas exigências cada vez mais rigorosas da indústria e leis de proteção ao meio ambiente.

Portanto, ao definir-se qual ímã é o mais adequado para uma determinada aplicação, deve-se levar em consideração fatores de cunho técnico, financeiro e ambiental. Tais fatores podem ser: performance do dispositivo que utilizará o ímã, aspectos de montagem (ajustes), fabricabilidade, temperatura de operação, miniaturização, custos produtivos, toxicidade, reciclagem, entre outros. Em função da necessidade de atender a este quadro, praticamente todos os materiais para ímãs desenvolvidos ao longo dos últimos cem anos ainda encontram alguma aplicação em sistemas produzidos na atualidade.

Visando reunir as características magnéticas individuais de cada fase com as características particulares do processo produtivo que venham a atender a determinados nichos de mercado, é que se utilizam cada vez mais os ímãs compósitos. Basicamente, estes ímãs utilizam os materiais (fases) tradicionais (Ferrita, SmCo_5 , Nd-Fe-B $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$) na forma de pó ou misturas, (**ORMEROD; CONSTANTINIDES, 1997**) aos quais é adicionado o ligante que, mediante o processo de conformação adequado (compactação, injeção, etc.), permite a fabricação de componentes com geometrias definidas e cada vez mais complexas.

Para o mercado consumidor de ímãs, existe a necessidade deste ímã apresentar um elevado desempenho e estabilidade térmica, de modo que seja possível aumentar-se a performance do equipamento, reduzindo ainda custos de fabricação e quando necessário suas dimensões. Para tanto é necessário que o ímã apresente um elevado produto de energia $(BH)_{\text{Máx}}$, o que é alcançado mediante o incremento de propriedades extrínsecas como a coercividade e remanência que, combinadas com um grau de quadratura da curva de desmagnetização (M-H) próxima da unidade, permitem a maximização do $(BH)_{\text{Máx}}$. Neste sentido a escolha do material recai obrigatoriamente nas fases magnéticas compostas por terras raras e metais de transição, doravante

representado por TR-MT, cujos ímãs obtidos através das mesmas detêm os maiores valores de $(BH)_{Máx}$.

Neste segmento, os ímãs de Nd-Fe-B são os que encabeçam a lista dos mais utilizados, especialmente pelo seu elevado produto de energia. Porém têm como desvantagem a baixa temperatura de Curie, o que limita suas aplicações.

Com a descoberta em 1990 do composto $Sm_2Fe_{17}N_3$, reavivaram-se as pesquisas na busca de um material com temperatura de Curie superior ao $Nd_2Fe_{14}B$ e que apresentasse um baixo custo de produção. Além da boa estabilidade térmica, este material permite a obtenção de ímãs compósitos anisotrópicos que, mediante processos de conformação adequados, possibilitam maior agilidade na produção e redução de custos pela obtenção de ímãs já na forma final, eliminando etapas de sinterização e retrabalho. Porém a produção destes materiais, na forma de pós, de modo a obterem-se melhores níveis de qualidade a um custo competitivo num elevado volume, constitui um desafio à indústria, pois vários são os agentes geradores de custos, em decorrência da necessidade de controle apurado do processo produtivo. Fatores como oxidação da matéria prima, antes, durante e após a produção da fase magneticamente dura, perdas por evaporação dos componentes constituintes, segregação de fases magneticamente moles, durante a etapa de solidificação da liga obtida por fusão, estão relacionados à síntese da fase. Além destes têm-se ainda fatores relativos ao processamento, como os longos tempos de moagem necessários para reduzir os lingotes, provenientes da fusão, ao tamanho de partícula requerido.

Um método inicialmente utilizado, nos anos 80, para a produção de ligas, no sistema Sm-Co, e conhecido por redução difusão seguida de difusão, ou simplesmente redução difusão (R/D) e que foi em grande parte substituído pela sinterização no processo de produção de ímãs de TR-MT, pode ser uma alternativa, do ponto de vista econômico e produtivo, para a produção de pós a serem utilizados na confecção de ímãs compósitos. Este processo emprega um agente redutor, normalmente cálcio metálico, para reduzir o elemento terra rara, que comporá a fase magnética após este sofrer difusão no elemento base, normalmente um metal de transição. Este processo tem como grande vantagem à produção da fase de interesse diretamente a partir dos elementos constituintes ainda na forma de óxidos, onde o produto final da reação já se apresenta na forma particulada e a geometria final das partículas é dependente da forma inicial dos pós utilizados, sendo que o pó não requer nenhum tratamento térmico

adicional. Como desvantagem, tem-se a necessidade da retirada dos resíduos do processo por meio de lavagem em água.

Com base no processo de síntese conhecido por redução calciotérmica ou redução difusão (R/D), seguida de modificação intersticial, porém utilizando como diferencial o processo em ciclo único¹ como meio de produção da fase magnética $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, pretende-se avaliar a eficácia deste processo de síntese combinado aos processos de endurecimento magnético já conhecidos e aplicados como moagem, compósito com zinco e HDDR. Estes métodos de endurecimento são, até então, utilizados para a fase magnética obtida por fusão, solidificação rápida e redução/difusão precedida de lavagem anterior à modificação intersticial por nitrogênio. Essa avaliação será baseada inicialmente na eficiência da síntese da fase, seguida de uma análise das curvas de desmagnetização para ímãs compósitos de base polimérica e base metálica ensaiados tanto em histeresígrafo como em magnetômetro de amostra vibrante.

¹ Ciclo único – ciclo no qual o cadinho com os elementos da reação para a produção da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, uma vez inserido no forno, só será exposto novamente a uma atmosfera oxidante (ambiente) após a etapa de modificação intersticial com nitrogênio,

2 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 – REVISÃO DA LITERATURA

Fases magneticamente duras, baseadas nos compostos intermetálicos de terras raras e metais de transição, estão em desenvolvimento há mais de três décadas e, desde então, sendo utilizadas como materiais para ímãs de alta performance nos mais variados segmentos da indústria. Para que um material possa ser considerado adequado para ser utilizado na confecção de ímãs, ele deve apresentar elevados valores de remanência e coercividade, o que é caracterizado por uma curva de desmagnetização larga. Porém, valores individuais das propriedades não garantem um ímã de qualidade, pois a principal figura de mérito de um ímã é o seu produto de energia máximo $(BH)_{Máx}$, figura 2.1. O produto de energia é definido como a área do maior retângulo sob a curva de desmagnetização B-H. Desta forma os maiores valores para o produto de energia são alcançados em ímãs anisotrópicos os quais tem o valor de remanência indutiva (B_r) maximizado.

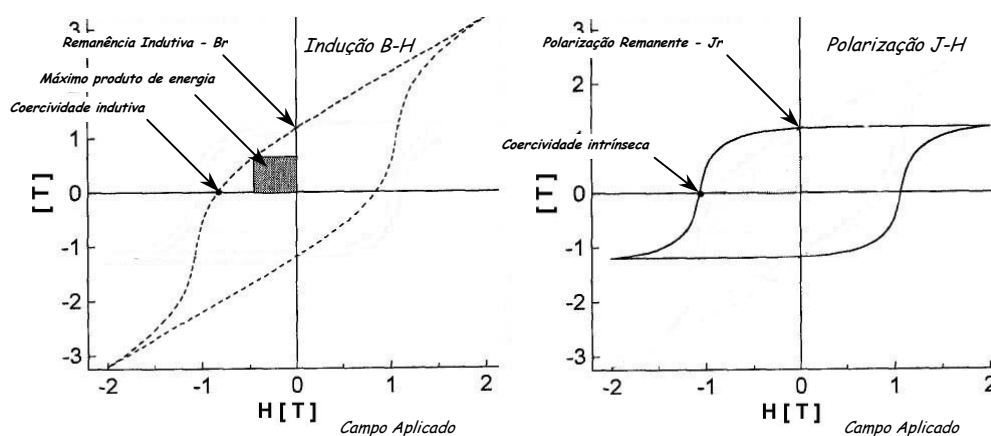


Figura 2.1 – Representação dos laços B-H e J-H com seus principais pontos característicos. Adaptado de (BIRMINGHAM, 2005)

Uma curva de desmagnetização J-H idealizada, terá como valores de remanência, valores próximos à polarização de saturação J_s e irá reverter a valores negativos a uma só vez quando o campo aplicado for da magnitude da coercividade intrínseca JH_c e o produto de energia máximo será $(BH)_{Máx} = J_s^2/4\mu_0$ que é também o limite teórico. Isto significa que valores de $(BH)_{Máx}$ menores indicam desvios na geometria da curva de desmagnetização que seria perfeitamente quadrática no caso de uma curva ideal.

No entanto, o produto de energia não caracteriza completamente um ímã, pois em campos desmagnetizantes intensos, que podem se originar de geometrias ou circuitos magnéticos particulares, pode-se necessitar de valores de coercividades maiores do que os necessários para um produto de energia ótimo a uma dada remanência. Além disso, para aplicações em temperaturas elevadas, é necessária elevada estabilidade térmica.

Na tabela 2.1 estão representadas as propriedades magnéticas intrínsecas para compostos do tipo TR-MT que formam a base dos materiais para ímãs modernos de alto desempenho.

Tabela 2.1 – Propriedades magnéticas intrínsecas de compostos intermetálicos para ímãs. (**KUHRT, 1995**)

Composto	T_C [K]	J_S [T]	$\mu_0 H_A$ [T] ¹
SmCo ₅	1000	1,05	28
Sm ₂ Co ₁₇	1193	1,30	5,3
Nd ₂ Fe ₁₄ B	588	1,61	7,6
Sm ₂ Fe ₁₇ N ₃	746	1,54	20

Além dessas propriedades, uma microestrutura adequada à obtenção das propriedades extrínsecas é necessária para poder-se explorar todo o potencial de um ímã permanente. Desta forma evita-se a desmagnetização de um material magnético duro pelo controle da nucleação de domínios reversos ou por ancoramento (**PAWLIKA et al., 2002**). Para o caso do controle da nucleação onde a reversão magnética é impedida pela eliminação de domínios reversos, o material necessitará de uma estrutura uniforme e livre de defeitos de modo a minimizar os pontos de nucleação reversa. Já no endurecimento magnético por ancoramento das paredes de domínio, o endurecimento magnético é devido à presença de uma rede de precipitados intragranular, não magnéticos, extremamente finos ou ainda por apresentar uma microestrutura submicrométrica.

Existe uma relação entre coercividade e remanência para um dado conjunto, rota de processamento-material magnético, ou seja, a adição de eventuais elementos

¹ $\mu_0 H_A$ é definido como a anisotropia magnetocristalina.

visando uma característica no ímã pode melhorar uma propriedade em detrimento da outra. Dessa forma, o desafio é buscar um compromisso aceitável entre as características do ímã e o material.

Exatamente para poder conciliar as propriedades obtidas de um material magnético duro com aplicações industriais, vêm-se estudando e aperfeiçoando novos materiais para que esses possam evoluir em conjunto com as necessidades da indústria. Toda esta evolução veio, por um lado, com um melhor entendimento fundamental dos fenômenos magnéticos e, por outro lado, devido à descoberta e desenvolvimento de novos materiais.

Cronologicamente, o surgimento dos materiais magnéticos duros pode ser acompanhado conforme a figura 2.2 seguinte.

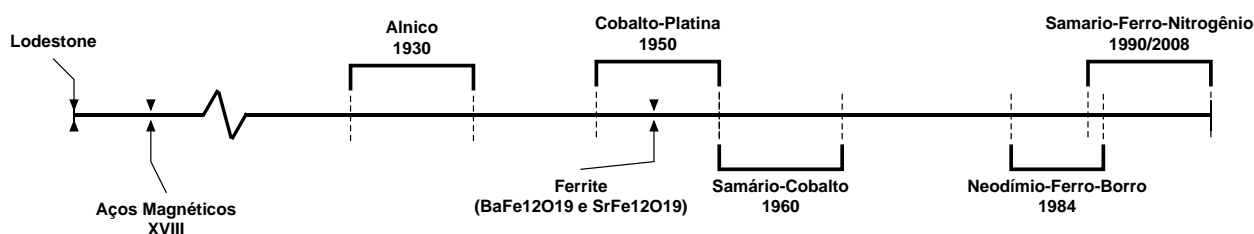


Figura 2.2 – Linha do tempo do surgimento dos materiais magnéticos.

Um grande avanço veio com os ímãs à base de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ que foram inicialmente produzidos em 1984 e combinam alta magnetização de saturação (1,6T) com boa resistência a desmagnetização ($> 1\text{T}$). Devido ao relativo baixo custo e alto produto de energia este material torna-se a melhor escolha para aplicações onde a miniaturização é um critério importante. Tem como desvantagem a baixa temperatura de Curie (588 K) o que limita seu uso em aplicações em alta temperatura. Mas com a descoberta em 1990 da liga à base de samário-ferro-nitrogênio, por Coey e colaboradores (**COEY; SUN, 1990a**), teve início o desenvolvimento de uma nova classe de materiais magnéticos com base em terras raras e metal de transição, com potencial para aplicações como ímãs permanentes, devido à sua elevada resistência à desmagnetização, razoável magnetização e boa resistência à corrosão e temperatura de Curie se comparados ao ímã de neodímio-ferro-boro. Esta classe de materiais tem como desvantagem a sua decomposição quando submetidos a temperaturas elevadas ($\approx 873\text{ K}$), limitando desta forma suas aplicações ao mercado de ímãs compósitos, mercado este que vem se desenvolvendo nos últimos anos, sendo que em 2004, o

mercado de ímãs compósitos no Japão à base de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ já era de 14% **(BENECKI, 2004)**.

Muitos estudos já foram realizados com o objetivo de compreender os fenômenos envolvidos na decomposição da liga e como minimizá-los, dando-se grande ênfase à cinética de difusão do nitrogênio na liga matriz **(KANEKO; KURINO; UCHIDA, 1992; UCHIDA et al., 1993)** e sua estabilidade com relação à concentração de nitrogênio **(KATTER et al., 1992)**. Estudou-se ainda a melhoria da coercividade pelo emprego de técnicas de processamento como HDDR, moagem em alta energia e sinterização com presença de liga de baixo ponto de fusão, que foi investigada em detalhes por Muller, Wendhausen, Gebel, Leitner, Dempsley entre outros. **(MÜLLER et al., 1992; WENDHAUSEN et al., 1994a; WENDHAUSEN et al., 1994b; DEMPSEY et al., 1996)** Deu-se muita ênfase às propriedades individuais como a melhoria da coercividade e magnetização remanente. Estudaram-se os fenômenos de desmagnetização **(BOOKMANN, 1994)**, porém não é raro observar que as melhorias alcançadas em um ponto não são acompanhadas no mesmo sentido pelo conjunto de propriedades do material. Mais recentemente, fez-se um levantamento das propriedades intrínsecas para ímãs produzidos com Sm-Fe-N com variações na composição da fase processados por síntese mecânica, endurecido por HDDR e moagem mecânica **(WYSLOCKIA et al., 2004)**.

Nos materiais com potencial para fabricação de um ímã permanente à base de terra rara e metal de transição, onde se inclui o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, a origem da dureza é basicamente devida à anisotropia magneto cristalina apresentada pelo composto que, no seu estado final, apresenta uma estrutura cristalina com eixo de magnetização fácil uniaxial.

Com base nisto, têm-se três meios de evitar a desmagnetização de um material partindo-se de um estado inicialmente magnetizado que são:

- Eliminar as paredes de domínio (partículas com dimensões inferiores ao tamanho do domínio);
- Controlar a nucleação de domínios reversos;
- Impor barreiras à movimentação dos domínios reversos (Ancoramento).

Para maximização do produto de energia de um ímã é necessário que cada grão ou partícula componente do ímã reverta sua magnetização simultaneamente a um valor de coercividade bem definido como representado pela figura 2.3.

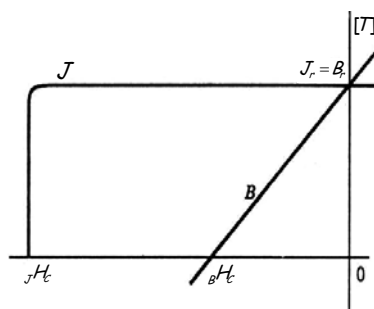


Figura 2.3 – Representação de uma curva de desmagnetização idealizada onde a magnetização de cada partícula componente do ímã reverte sua magnetização em um intervalo de campo estreito.

É desejável que o valor da coercividade seja superior a $\mu_0 M_r$, ou seja, superior a coercividade indutiva $B H_c$ antes do início da reversão dos domínios, pois, além desse ponto o ímã já perdeu sua funcionalidade, ou ainda, já é possível alcançar o máximo valor para o produto de energia $(BH)_{Máx}$.

O produto de energia é portanto afetado por fatores físicos e químicos que influenciam a microestrutura e estrutura cristalina do material magnético.

Dentre os mecanismos de endurecimento mencionados acima, o mais indicado para a maximização do produto de energia seria o controle da nucleação de domínios reversos. A nucleação de domínios ocorre principalmente pela presença, ao longo do volume da partícula, de regiões com uma microestrutura diferenciada. Esta não homogeneidade na microestrutura pode ter origem já no estágio de produção da liga Sm_2Fe_{17} , onde um desvio da estequiometria poderá resultar na presença de ferro- α ou, ainda, de uma fase rica em samário. O ferro- α presente na liga base irá permanecer mesmo após a liga ser modificada intersticialmente com nitrogênio, onde atuará como uma fase magneticamente mole, revertendo sua magnetização na presença de campos externos e atuando como agente de nucleação de novos domínios. A fase rica em samário prejudica a liga de forma semelhante pois pode se decompor facilmente durante a modificação intersticial em nitreto de samário e ferro- α .

Outro fator importante é o processo de modificação intersticial, pois é nesta etapa, pela introdução do nitrogênio nos interstícios da rede, que a liga base altera sua anisotropia magneto cristalina, de anisotropia de plano fácil para anisotropia de eixo fácil uniaxial. Para que a introdução do nitrogênio no intersticial $Sm_2Fe_{17}N_x$ seja efetiva,

é necessário que se obtenha $x \approx 3$ (**COEY et al., 1991**) no centro da partícula, o que pode ser obtido com tempos suficientes de processamento, e temperatura não superior a 450°C. Sendo o tempo de processamento diretamente proporcional ao tamanho da partícula, é importante que o material a ser processado possua uma distribuição granulométrica estreita, além de uma homogeneidade micro estrutural inicial para que a modificação intersticial possa ocorrer de maneira idêntica em todas as partículas. O processamento de partículas com tamanhos muito diferenciados poderá não ser efetivo para as partículas maiores ou poderá decompor as partículas menores pela sobre exposição do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ à temperatura de processamento. Essa decomposição originará ferro- α e nitreto de samário o que é prejudicial do ponto de vista do controle da nucleação de domínios, assim como é um tratamento no qual não se atinge uma homogeneidade na distribuição do nitrogênio ao longo do volume da partícula.

Dentre as rotas de produção da liga, o processo de redução difusão tem como vantagens, sobre a fusão, a obtenção da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, já na forma particulada onde a morfologia das partículas está relacionada à morfologia inicial do pó de ferro, bem como, à eliminação da etapa de homogeneização, etapa esta, necessária para eliminar o ferro- α presente no lingote obtido por fusão em decorrência de reação peritética durante a solidificação. Outra vantagem está relacionada à matéria prima utilizada na obtenção da liga, pois ao utilizar como fonte de samário o seu óxido, elimina-se problemas relativos à oxidação e perdas por evaporação do samário metálico que ocorre durante o processo de fundição, além do custo da matéria prima, o qual é significativamente inferior no caso do óxido de samário em relação ao seu metal. (**KAWAMOTO et al., 1999; ZHANG; CHEN; LIN, 2000**) O processo ainda é utilizado para o preparo de fases magnéticas do sistema Nd-Fe-B (**JANG et al., 2006**) como, também, na produção de ligas com materiais sensíveis à oxidação, como o titânio e háfnio (**BERTHEVILLE; BIDAUX, 2005; ABDELKADER; DAHER, 2008**), onde uma difusão em estado sólido, em um meio redutor, é vantajosa. A redução difusão é um processo conhecido na obtenção de materiais magnéticos duros do sistema Sm-Co e Nd-Fe-B (**KIRCHMAYR, 1996**), sendo já utilizado na década de 1980. Porém os estudos iniciais da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e seu intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ foram baseados na liga obtida por fusão, tanto na forma de lingotes, fusão a arco e indução, quanto na forma de fitas pelo processo de solidificação rápida “melt spinning”. Apenas nos últimos anos

voltaram-se os estudos à obtenção da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e seu intersticial pelo processo de redução difusão, onde se propõe uma técnica que emprega um processo de dissolução ácida dos óxidos de ferro e samário e posterior precipitação de um sal de Sm-Fe seguido de calcinação e redução do óxido resultante, com o objetivo de produzir partículas com geometria esférica e tamanho submicrométrico (**KAWANO; KUME; ICHINOMIYA, 2002**). Ainda explorando a geometria da *partícula está em* desenvolvimento uma técnica de redução difusão em ciclo único com perspectivas de bons resultados (**BOARETO et al., 2006; HESSE et al., 2007**), o que estimula a investigação deste processo na obtenção da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$.

2.2 – MODIFICAÇÃO INTERSTICIAL DO $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

A modificação intersticial por fase gasosa usando gás N_2 leva ao composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, onde $x \approx 3$ pode ser considerado como um processo de nitrogenação. Pela utilização de amônia é possível a obtenção de compostos com valores de $x > 3$, mas existe pouca vantagem prática em produzir intersticiais contendo muito mais nitrogênio que $x = 3$.

Para valores de $x > 3$ não há expansão volumétrica proporcional, ou seja, os átomos adicionais de nitrogênio ocupam sítios de modo que a coordenação axial do excesso de nitrogênio possa afetar a sua anisotropia, (**SKOMSKI, 1996; KOBAYASHI et al., 2002**), pois compostos sobrecarregados exibem propriedades magnéticas intrínsecas piores que aquelas para o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ pela deteriorização da anisotropia magneto cristalina. (**IRIYAMA et al., 1992**)

Na década de 1990 estudou-se profundamente o fenômeno e os mecanismos de difusão do nitrogênio e do carbono em ligas com potencial para ímãs, especialmente para o $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. A dependência do tempo de nitrogenação com o tamanho de partícula é quadrática e a obtenção de um material homogeneamente nitrogenado é fortemente dependente da distribuição do tamanho de partícula, uma vez que tamanhos de partículas semelhantes atingem o estágio final do processo de nitrogenação com concentrações semelhantes no interior da mesma.

Partículas pequenas facilmente absorvem nitrogênio, enquanto partículas grandes apresentam núcleos não nitrogenados e requerem longos tempos de nitrogenação, quando o composto tende a decomposição (**KATTER et al., 1992**). Contudo devido a

sua grande área específica, partículas pequenas têm a desvantagem de serem mais sensíveis à oxidação superficial.

Uma alternativa de melhorar a distribuição do tamanho de partícula é através de moagem, pois largas distribuições de partículas não apenas degradam as propriedades dos compostos intersticiais, mas também afetam a investigação do material mediante difração de raios X, podendo a mistura de partículas nitrogenadas e não nitrogenadas simular um sistema de duas fases.

Em estudo realizado (**MÜLLER et al., 1992**) observa-se que a nitrogação é afetada pela difusão de curto alcance ao longo de microtrincas e defeitos estruturais, o que reduz o tempo de nitrogação, pois tem-se como caminho de fácil progressão os contornos de grão entre microcristalitos, de forma que o volume da partícula de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ se comporta como um pó que consiste de vários microcristalitos, ao invés de um material monocristalino.

Efeito similar pode ser causado pela pré-expansão inomogênea da estrutura em tratamentos com hidrogênio ou amônia.

Por ser o composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ metaestável, técnicas de sinterização a altas temperaturas não podem ser empregadas para processar estes materiais, além do que, a baixa difusividade do nitrogênio no $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, inviabiliza a modificação intersticial de partículas de pó maiores que alguns micrometros. Isto causa uma série de problemas tecnológicos, como a necessidade de moagem e separação granulométrica do pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ de uma maneira mais efetiva.

Desta forma o processamento deve ser conduzido de forma que a nitrogação em conjunto com o endurecimento magnético e a união das partículas promova um ímã com um produto de energia compatível com a aplicação a qual esteja destinado.

2.3 – COERCIVIDADE DO $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

Nos ímãs de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ o principal mecanismo para obtenção da coercividade é o controle da nucleação, isto é, ela depende da inexistência de fases moles como as regiões de inomogeneidades, em micro escala, de ferro- α . Isto significa que a formação de ferro- α , devida à deformação excessiva oriunda da deformação plástica (incoerente) da estrutura próxima à superfície da partícula, ou ainda pela decomposição da liga durante o processo de modificação intersticial, é muito prejudicial a coercividade.

Nestes casos, onde o ferro- α predominante se encontra na superfície da partícula, a coercividade pode ser recuperada pelo compósito com zinco que, neste caso, promove uma reação com o ferro livre da superfície, isolando a partícula magneticamente.

Este desacoplamento magnético foi inicialmente utilizado para os ímãs de Nd-Fe-B, onde se utilizava uma fase rica em Nd, paramagnética, para efetuar o desacoplamento durante a sinterização.

Não existindo uma relação de fases semelhantes para o sistema Sm-Fe-N, foram ensaiados outros metais de baixo ponto de fusão, visando conseguir-se o desacoplamento magnético. No início da década de 1990 relatou-se um aumento na coercividade do pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ pela mistura deste pó com pó de zinco e sinterizando a mistura compactada (**WENDHAUSEN et al., 1991**).

Através da otimização dos parâmetros de processo alcançaram-se valores de coercividade de até 2,2 T (**WENDHAUSEN et al., 1992**). Wendhausen ainda estudou a aplicação do processo de sinterização com zinco a outras fases magnéticas (**WENDHAUSEN et al., 1994b**) bem como as reações entre o zinco e o ferro na superfície das partículas (**WENDHAUSEN et al., 1993a; WENDHAUSEN et al., 1993b**).

Na tentativa de reduzir a fase paramagnética utilizou-se a deposição química de vapor de Zn sobre as partículas para posterior alinhamento, compactação e sinterização (**IZUMI et al., 1997**). O recobrimento superficial também foi utilizado por (**MACHIDA et al., 2000**), utilizando um eutético de In-Zn conseguindo densidades de $\rho = 6,3 \text{ g/cm}^3$ e valores de B_r de 0,96T e JH_C de 0,9 T.

Uma situação semelhante é a presença de núcleos de partículas não adequadamente nitrogenadas, ou seja, o núcleo da partícula contém uma concentração de nitrogênio menor que 3 átomos por célula unitária. Este núcleo mole atua como ponto de nucleação para a magnetização reversa, que facilmente se propaga ao interior das regiões duras do grão, destruindo a coercividade. A existência de um centro (núcleo) mole é evitada se o conteúdo médio de nitrogênio excede $x = 2,1$.

Na figura 2.4, é representado o perfil de concentração de nitrogênio para o caso particular de partículas esféricas, onde se percebe que o núcleo da partícula é praticamente livre de nitrogênio para composições nominais $X < 2$. No caso onde o campo anisotrópico varia de forma linear ou idealmente com a concentração, regiões com $x(r)$ menor que 0,5 apresentam uma anisotropia de plano fácil.

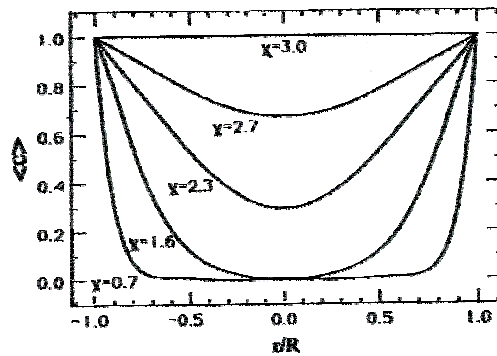


Figura 2.4 – Perfis de concentração de nitrogênio para partículas esféricas. O conteúdo de nitrogênio em equilíbrio é tido como 3,0. (SKOMSKI, 1996)

Neste caso o caminho é efetuar a moagem do pó após a nitrogenação o que isola o núcleo mole das partículas grandes de sua bem nitrogenada camada exterior (WENDHAUSEN *et al.*, 1994b).

Um modelo estatístico que relaciona a dependência da coercividade em função do tamanho de partícula R_0 foi desenvolvido por Kobayashi e colaboradores (KOBAYASHI; SKOMSKI; COEY, 1995) e é representado graficamente pela figura 2.5.

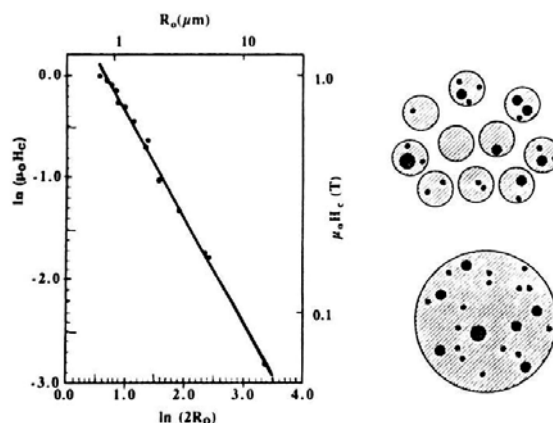


Figura 2.5 - Dependência do tamanho de partícula na coercividade do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. (KOBAYASHI; SKOMSKI; COEY, 1995)

O modelo leva em consideração uma distribuição randômica de núcleos de material mole, no interior de partículas de geometria esférica. Com este modelo estatístico da coercividade eles confirmam a idéia que a moagem após a nitrogenação melhora a coercividade pelo isolamento de núcleos prejudiciais.

Uma outra alternativa de endurecimento magnético está relacionada à imposição de barreiras à movimentação dos domínios magnéticos. Essas barreiras podem ser na forma de precipitados de uma segunda fase não ferro magnética como no caso do Mg (YASUHARA *et al.*, 2005) onde são alcançados valores de coercividade de até 1,3 T,

ou mediante o refino da micro estrutura onde supõe-se que a presença dos contornos de grão sejam responsáveis pela restrição ao movimento das paredes de domínio e conseqüentemente aumento da coercividade.

A técnica mais conhecida que provê este refino da microestrutura é o tratamento de Hidrogenação-Desproporção–Dessorção-Recombinação ou, simplesmente, HDDR.

Esta técnica foi inicialmente reportada por **(TAKESHITA; NAKAYAMA, 1989)** em 1989 como um tratamento térmico com hidrogênio, submetido ao Nd-Fe-B, em temperaturas na ordem de 800°C e posterior retirada do hidrogênio mediante vácuo para a produção de pós isotrópicos coercivos que apresentam uma microestrutura composta por grãos com tamanho inferior a 1µm.

Em sendo isotrópico, o máximo valor da remanência possível de ser alcançado está limitado à 50% da saturação teórica.

Na figura 2.6 é apresentado de forma esquemática o que ocorre com o material durante o tratamento de HDDR.

No entanto para o Nd-Fe-B já se obtêm pós anisotrópicos pela introdução de elementos como Ga, Zr e Hf que, segundo **(NAKAYAMA; TAKESHITA, 1993)**, são precursores para uma recombinação orientada dos grãos, ou ainda mediante um tratamento de HDDR sob condições bem particulares que favorece o crescimento dos núcleos de ferro, durante a recombinação, segundo a orientação cristalográfica inicial **(HAN et al., 2003; MORIMOTO et al., 2005)**.

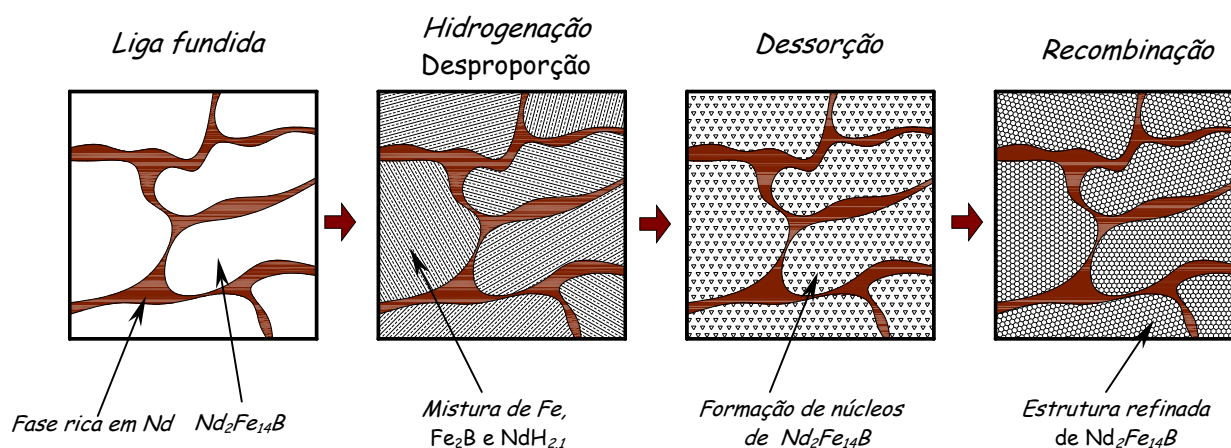


Figura 2.6 – Representação esquemática do processo HDDR para o composto Nd-Fe-B. Adaptado de **(HARRIS, 1996)**

Em 1990, com o surgimento da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ vislumbrou-se a possibilidade da utilização da técnica do HDDR para o endurecimento desta fase.

Percebeu-se que o valor da coercividade obtida crescia de 0,8 T (**CHRISTODOULOU; TAKESHITA, 1993**) para 1,7 T (**WENDHAUSEN et al., 1994a**) em função da intensidade do campo utilizado na etapa de magnetização, 1,5T e 8T respectivamente, evidenciando o mecanismo de endurecimento como sendo a restrição ao movimento das paredes de domínio.

Um incremento ainda mais significativo na coercividade foi obtido por Dempsey (**DEMPSEY et al., 1996**) que relatou valores de 2,8 T para pós da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ submetidas ao HDDR após ter sido moído.

A coercividade é portanto dependente do tamanho de partícula, bem como da combinação tempo-temperatura do tratamento, onde temperaturas baixas ou tempos muito curtos de recombinação não garantem a formação da fase e temperaturas muito elevadas e tempos muito longos promovem o excessivo crescimento dos grãos. (**WENDHAUSEN et al., 1994a**)

Na tentativa de verificar a variação da coercividade com tratamentos de HDDR sucessivos, Kwon (**KWON; PARK, 2000**) determinou que há uma melhora nesta propriedade quando realizada pela segunda vez e um decréscimo para três ou mais ciclos que foi atribuído à presença de ferro- α devido à evaporação e degradação por oxidação, principalmente nas etapas de dessorção e recombinação.

2.4 – LAÇO DE HISTERESE

O comportamento macroscópico dos materiais magnéticos pode ser classificado usando uns poucos parâmetros. A maneira mais comum de representar as propriedades magnéticas do núcleo de um material ferromagnético é pela representação da indução magnética **B** com a variação da intensidade do campo **H** ou ainda pela variação da magnetização **M** pelo campo aplicado **H**.

O termo histerese significa “ficar para traz” e foi introduzido por Ewing, que foi o primeiro a investigá-lo sistematicamente (**JILES, 1991**). Uma representação típica de um laço de histerese é representado na figura 2.7.

A forma da curva de magnetização em função do campo aplicado, mostrada pela figura 2.7, é determinada pelo comportamento dos domínios. A curva 2.7(c) corresponde a um material inicialmente desmagnetizado, onde para pequenos valores

de campo, o aumento inicial da magnetização é devido ao deslocamento reversível das paredes de domínio.

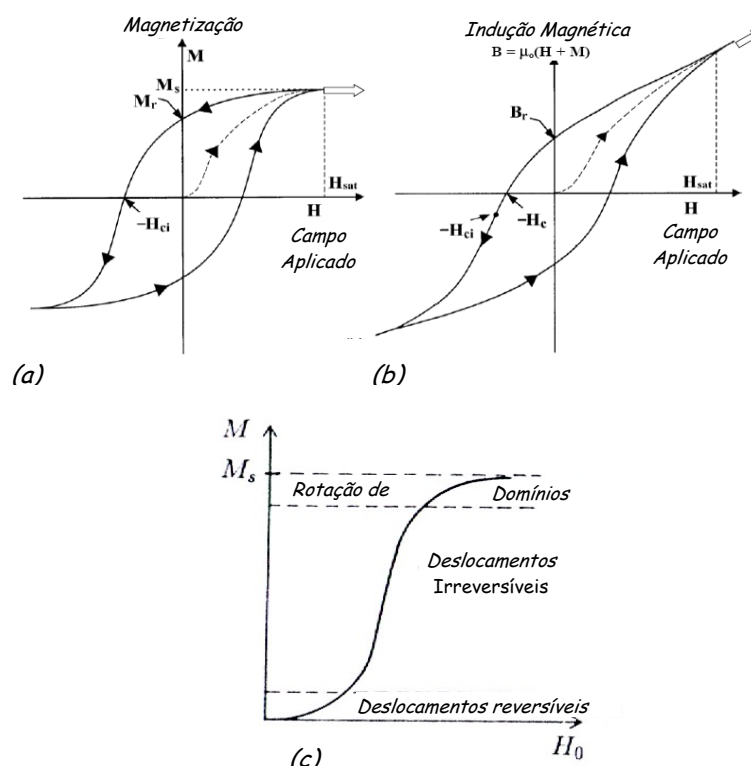


Figura 2.7 – Laços de histerese para materiais ferromagnéticos (a) $M \times H$ e (b) $B \times H$ (c) curva de magnetização inicial. (SUNG; CZESLAW, 2002)

Se o campo for retirado, os domínios voltam à configuração inicial. Com um aumento do campo, a magnetização cresce em razão dos deslocamentos das paredes, porém esses deslocamentos tornam-se irreversíveis devido às imperfeições do material. Com valores mais elevados de campo ocorre rotação de domínios até a saturação completa da magnetização em todo o material. A figura 27(a) mostra o comportamento da magnetização \mathbf{M} com a variação do campo \mathbf{H} após o material ter sido saturado. Quando \mathbf{H} diminui, \mathbf{M} não retorna pela mesma curva por causa das rotações e deslocamentos irreversíveis dos domínios. Desta forma mesmo com $\mathbf{H} = 0$, há um valor finito de \mathbf{M} chamado magnetização remanente, \mathbf{M}_r . Ela resulta do aprisionamento de certas paredes que fazem os domínios favoráveis prevalecerem sobre os desfavoráveis. Se \mathbf{H} aumenta no sentido oposto, \mathbf{M} diminui gradualmente e somente com um valor $\mathbf{H} = \mathbf{JH}_c$, chamado campo coercitivo (ou coercivo) a magnetização é anulada. O laço representado em a, chamado laço do ciclo de histerese do material, mostra a variação de \mathbf{M} num ciclo completo de variação de \mathbf{H} . A forma do laço de histerese é determinante no tipo de aplicação de um material magnético. O uso ou não

de um material ferromagnético para uma aplicação específica é determinado principalmente pelas características encontradas no seu laço de histerese.

2.4.1 - Propriedades do laço de Histerese

Laços de histerese podem assumir várias formas diferentes, e é importante listar alguns parâmetros que darão as principais características das propriedades do laço. Duas grandezas de particular importância a este respeito são a magnetização remanente ou remanência, \mathbf{M}_r e o campo coercivo, \mathbf{JH}_c .

Remanência - representa a magnetização obtida numa peça após esta ter sido submetida à ação de um campo magnético intenso. A ordem de grandeza de \mathbf{M}_r , é da ordem da magnetização de saturação \mathbf{M}_s , mas várias características geométricas ou estruturais podem contribuir para a redução da \mathbf{M}_r bem abaixo de \mathbf{M}_s .

Campo coercivo – É o campo necessário para levar a magnetização do valor da remanência a zero. O campo coercivo mede a ordem de grandeza do campo a ser aplicado a um material a fim de inverter a magnetização deste material. Os valores do campo coercitivo abrangem um amplo intervalo, de menos de 1Am^{-1} para mais de 10^6Am^{-1} . Materiais podem ser classificados de acordo com os valores obtidos por estes parâmetros e outros relacionados a eles, sendo comum subdividi-los em materiais magnéticos moles e duros.

Materiais magnéticos moles - O termo material mole é empregado para se referir a materiais que são fáceis de magnetizar e destinados a aplicações em que uma baixa coercividade é uma exigência primordial. O campo coercivo é da ordem de $50\text{-}100\text{Am}^{-1}$ em ligas de Fe-Si não orientadas e aços com baixo teor de carbono utilizados em motores elétricos e outros componentes, e diminui para abaixo de 10Am^{-1} em ligas de Fe-Si de grão orientado empregadas em núcleos de transformadores.

Materiais extremamente moles podem ser obtidos a partir de ligas à base de níquel com aproximadamente 80% Ni e 20% Fe, genericamente conhecido como permalloys. Um outro parâmetro de fundamental importância para a caracterização de materiais moles são as perdas que são proporcionais à área do laço de histerese. Uma reduzida perda é um dos principais indicadores utilizados para monitorar a qualidade dos materiais moles, sendo importante controlar o aumento da área do laço de histerese com o aumento da frequência de magnetização.

Materiais magnéticos duros – Materiais magnéticos duros são dedicados a aplicações onde, ao contrário dos materiais moles, é necessário que o material seja uma fonte estável e permanente de campo magnético e insensível a ações externas. O campo coercivo é da ordem de $50\text{-}100\text{ kAm}^{-1}$ em ligas de alnico, contendo diferentes proporções de Fe, Ni, Co, Al e Cu. Em Ferrites hexagonais, que são óxidos de ferro do tipo $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ou $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, H_c pode estar cerca dos 300 kAm^{-1} , mas pode exceder 1000 kAm^{-1} em ímãs de terras raras do tipo Sm-Co, Sm-Fe-N ou Nd-Fe-B.

Além da coercividade, um parâmetro importante para estimar a força de um ímã é o seu máximo produto de energia, $(BH)_{\text{Máx}}$, o que dá uma medida da energia disponibilizada pelo ímã para trabalho externo. Um limite superior teórico para o produto de energia é dada por $\mu_0 M_s^2/4$, onde M_s é a magnetização de saturação.

Um laço histerese pode ser representado em termos de $B(H)$ ou de $M(H)$, onde a relação entre magnetização e indução é dada por $B = \mu_0(H + M)$. Em um material mole os campos envolvidos no laço de histerese são muito menores do que os correspondentes valores de magnetização, de modo que uma boa aproximação pode ser expressa por $B \approx \mu_0 M$ e os traçados de $B(H)$ ou $M(H)$ se aproximam.

Inversamente, em materiais duros H e M têm ordens de magnitude comparável, e o laço de $B(H)$ é significativamente diferente do $M(H)$ figura 2.1/2.7(a,b). Por exemplo, há duas definições possíveis para o campo coercitivo, dependendo de que seja considerado o ponto em que a indução ou a magnetização é reduzida a zero. O laço $M(H)$ representa melhor a propriedade intrínseca do ímã, enquanto o laço $B(H)$ nos dá uma descrição mais útil do comportamento do sistema sob condições de trabalho. Por exemplo, o produto de energia máximo, anteriormente mencionado, está diretamente relacionado com o laço $B(H)$.

2.4.2 - Dificuldades na interpretação do laço de histerese.

Laços de histerese são freqüentemente apresentados e discutidos na literatura e é fácil esquecer as muitas dificuldades escondidas por trás deles. O ponto é que um laço de histerese dificilmente pode ser interpretado como uma propriedade do material considerado, mas é, sim, o resultado de uma série de etapas, onde o método de medição, a geometria do modelo e várias outras suposições não triviais têm um papel a desempenhar. Por exemplo, campo e magnetização são quantidades vetoriais.

Portanto, em princípio, qualquer representação de laços de histerese deve ser expressa em termos vetoriais. Pelo contrário, muitos experimentos teóricos e interpretações baseiam-se numa representação escalar, quando a componente magnetização ao longo do campo é dada em função da intensidade de campo. Esta descrição escalar é tentadora pela simplicidade e clareza, e é muito conveniente em todos os casos onde algum tipo de anisotropia identifica uma direção privilegiada no problema, mas é sempre incompleto num certo grau pois nada diz sobre o comportamento da componente magnetização perpendicular ao campo.

Comportamento semelhante ocorre com o campo aplicado \mathbf{H} , que é o campo magnético presente no interior de uma bobina primária percorrida por uma corrente I na ausência de material magnético em seu interior. Quando a mesma bobina primária é utilizada para excitar um material, a relação entre os campos e as correntes é alterada pela presença do material em si, e não é de todo evidente que se pode utilizar o campo existente no espaço vazio para caracterizar a situação em que este é preenchido com material magnetizado. De fato, quando um mesmo experimento é realizado para materiais idênticos com geometrias diferenciadas, figura 2.8, um resultado completamente diferente pode ser obtido. (**BERTOTTI, 1998**)

Esta diferença resulta do fato de que, para o mesmo campo aplicado \mathbf{H} , o campo efetivo \mathbf{H}_e agindo no material é, no caso da geometria aberta, $H_e = H - N\langle M \rangle$. Onde o termo $N\langle M \rangle$, proporcional à magnetização do modelo é o chamado campo desmagnetizante e N é o fator de desmagnetização que é determinado em função da geometria do componente.

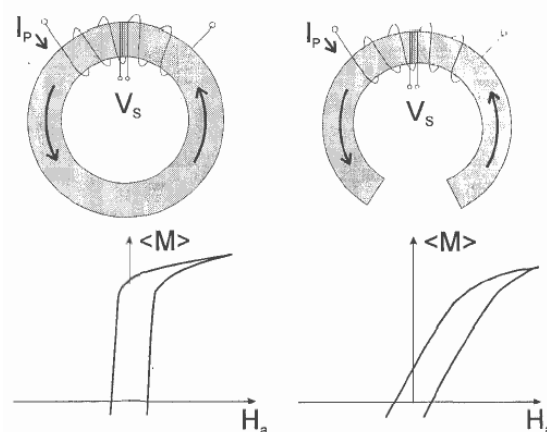


Figura 2.8 - Arranjo esquemático para medições do laço de histerese. A geometria do laço medido para um mesmo material é afetada pela geometria do componente. (**BERTOTTI, 1998**)

Pode-se aplicar correções, na tentativa de obter o laço de histerese “real” do material, mediante estimativas do fator de desmagnetização **N**. Porém correções deste tipo não são simples de serem aplicadas na prática. Soluções analíticas são conhecidos apenas para algumas geometrias especiais de amostras, e uma extrapolação para situações mais complicadas introduz seus próprios problemas e aproximações.

Com relação ao valor da magnetização, **M** ou $\langle M \rangle$, que é o resultado de uma média espacial sobre um volume apropriado da amostra, o laço assim medido descreve algumas propriedades macroscópicas da amostra como um todo ao invés de algumas propriedades locais do material. Embora os $\langle \rangle$ parênteses sejam raramente indicados explicitamente, deve-se ter em mente que alguma média espacial estará sempre envolvida. Este ponto é de particular importância porque muitas vezes tenta-se simplificar a descrição de um determinado material magnético pela interpretação direta dos laços de histerese, como na figura 2.9 como a lei constitutiva $M(H)$ descrevendo a resposta de um material a campos magnéticos. Uma suposição deste tipo, na qual um único laço de histerese é suficiente para uma completa representação da histerese magnética, é questionável.

No entanto, mesmo se essa dificuldade não existisse, assumir uma ligação direta entre o laço medido e a resposta do material é de pouco significado físico se não for acompanhado por alguns parâmetros relativos às escalas espaciais. Uma imagem idealizada de um material magnético como uma montagem de momentos magnéticos \mathbf{m}_i , nos permite subdividir o material em pequenos volumes elementares ΔV , onde a extensão destes volumes deve ser pequena com relação às distâncias nas quais as propriedades do material não variem significativamente. Por outro lado ΔV deve ser suficientemente grande para que possa conter vários momentos magnéticos elementares.

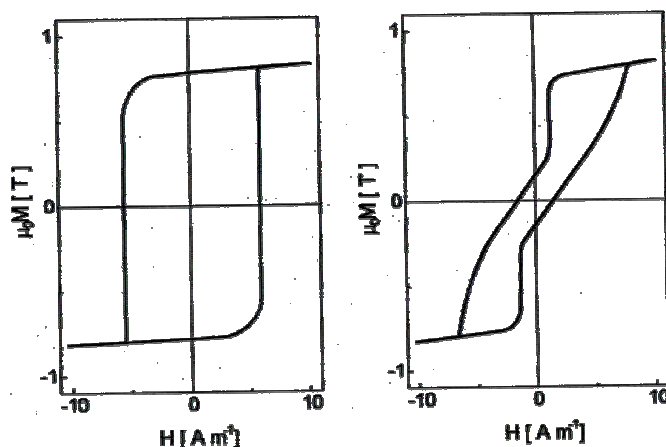


Figura 2.9 - Laço de histerese medido em arames de $\text{Fe}_{77.5}\text{Si}_{7.5}\text{B}_{15}$ amorfo com diferentes comprimentos "l" (a) $l=13.1$ cm, (b) $l=5.2$ cm. (BERTOTTI, 1998)

A média da magnetização \mathbf{M} , sobre ΔV , aparece como um vetor de módulo fixo, e igual à magnetização espontânea ou de saturação \mathbf{M}_s , mas com orientação espacial variável de ponto a ponto. Ao nível da escala de ΔV não há uma única resposta magnética definida do material, porque a relação entre \mathbf{M} e \mathbf{H} será em geral diferente de ponto a ponto, como uma consequência da presença de domínios magnéticos e de desordem estrutural. Por exemplo, nos casos em que exista alguma direção preferencial de \mathbf{M} , e um campo externo é aplicado ao longo dessa direção, pode-se esperar que a componente local de \mathbf{M} ao longo do campo descreva um laço praticamente quadrático, com uma mudança abrupta de \mathbf{M} entre direções opostas a um valor de campo específico variando de ponto a ponto.

Se, a partir deste comportamento local, toma-se a média de \mathbf{M} e \mathbf{H} progressivamente para maiores volumes, vê-se a relação M-H mudando gradualmente de um laço quadrático idealizado para um comportamento macroscópico, como apresentado pela figura 2.8. Este comportamento macroscópico da histerese está intimamente relacionado à existência de domínios magnéticos, e é apenas em escalas mais amplas do que o tamanho do domínio magnético que as propriedades macroscópicas da histerese de um material se tornam evidentes.

Este problema, do correto tratamento das escalas espaciais, é de fundamental importância, pois muitas propriedades são dependentes da escala ou terão significado apenas em uma determinada faixa de escalas. Por outro lado, em todos os casos em que se esteja interessado nas características espaciais brutas de um problema que ocorra em escalas mais amplas do que o domínio, pode-se escolher um volume elementar ΔV maior do que o tamanho de domínio desde o início.

Adotando-se este ponto de vista, de baixa resolução, o vetor de magnetização local já não será um vetor de magnitude fixa e orientação variável, pois já é o resultado de uma média sobre vários domínios. Porém em muitos casos, ele aparecerá como um vetor de intensidade variável, apontando ao longo de algumas direções privilegiadas. Relativamente a esta escala, o material parece ser magneticamente homogêneo e a idéia de adotar uma lei constitutiva $M(H)$ descrevendo a resposta de cada volume elementar ao campo magnético torna-se significativa.

No entanto é preciso ser extremamente cuidadoso em associar-se um laço de histerese com um determinado material, sem especificar as condições experimentais, a geometria e a escala espacial que foi considerada para não dizer nos aspectos

químicos e metalúrgicos envolvidos na preparação do material. Pois não existe nada que podemos simplesmente chamar de o "laço de histerese do ferro" (**BERTOTTI, 1998**).

2.5 – MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS MAGNÉTICOS

2.5.1 - Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

Este método foi desenvolvido por Forman e é baseado nas alterações do fluxo em uma bobina quando um corpo de prova vibra nas imediações desta.

O VSM mede a diferença na indução magnética entre uma região do espaço com e sem corpo de prova. Desta forma tem-se uma medida direta da magnetização M .

O corpo de prova é normalmente constituído por uma esfera ou disco afixado na extremidade de uma haste que por sua vez é presa a um vibrador axial semelhante a um cone de alto falante, conforme figura 2.10, ou um outro sistema vibrador.

A frequência de vibração da haste é em torno de 80 Hz com uma amplitude em torno de 0,1 mm em direção perpendicular ao campo magnético. O campo magnético oscilante do corpo de prova induz uma f.e.m. alternada nas bobinas de detecção.

Fora da abrangência do campo produzido pelo eletroímã tem-se outro conjunto de bobinas de detecção montadas de forma que um ímã permanente vibrando na mesma frequência da haste induz outra f.e.m. que servirá como referência.

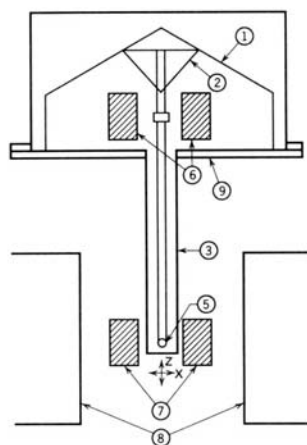


Figura 2.10 – Esquema de magnetômetro de amostra vibrante (**PARKER, 1989**)

A voltagem dos dois conjuntos é comparada e a diferença é proporcional ao momento magnético do corpo de prova. Esta montagem torna as medições insensíveis

à mudanças na frequência e amplitude da vibração. Para precisão nas medições o equipamento necessita ser calibrado com um corpo de prova com magnetização de saturação conhecida (M_s).

Este método é bastante sensível e versátil e pode ser utilizado para materiais com baixa e alta magnetização. Momentos magnéticos inferiores a $5 \times 10^4 \text{ Am}^2$ podem ser medidos e com precisão melhor que 2%. Não é uma técnica adequada para a determinação das curvas de magnetização ou laços de histerese de um material magneticamente mole, pois devido à geometria diminuta, o campo desmagnetizante será uma fração considerável do campo aplicado, de forma que o campo real é incorreto.

2.5.2 - Técnica e Equipamento para Medidas em Circuito Fechado

Para o uso eficiente do potencial de magnetização, livre do fator de desmagnetização, medidas em circuito fechado, são o tipo mais comum empregado em modernos materiais magnéticos de alta coercividade. Na prática, é o posicionamento da amostra entre as peças polares de um eletroímã de laboratório onde são medidas a densidade de fluxo B e a polarização J em uma seção transversal central ao corpo de prova. O campo H atuante poderá ser medido mediante uma sonda Hall posicionada próximo à amostra, ou ainda através de uma pequena bobina exploratória conectada a um circuito de integração.

A representação gráfica da curva de desmagnetização ou da curva de histerese total pode ser obtida pela conexão dos circuitos de medição de B , J e H a um sistema de registro gráfico.

A figura 2.11 mostra um diagrama esquemático de um equipamento conhecido como histeresígrafo.

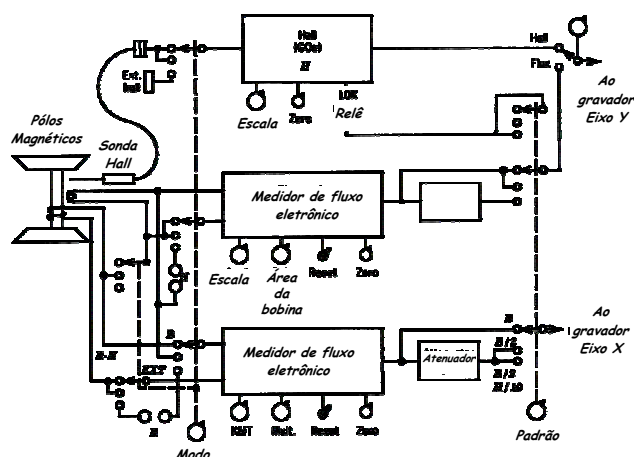


Figura 2.11 - Diagrama de blocos para um histeresígrafo (PARKER, 1989)

Há a necessidade de as superfícies da amostra serem planas e paralelas para garantir baixa relutância nas interfaces dos pólos, de forma a poder-se desprezar o fator desmagnetizante.

Em ímãs de elevada coercividade o eletroímã poderá não fornecer suficiente campo **H** para a saturação da amostra. Nestas circunstâncias é comum a magnetização da amostra em eletroímãs super condutores ou magnetizadores de pulso, sendo em seguida efetuada a medição para a obtenção da curva de desmagnetização da amostra.

Para a determinação dos valores de **B**, **J** e **H** é possível o uso de diversos arranjos de bobinas. A figura 2.12 mostra uma configuração onde as bobinas são embutidas nas peças polares. Estas bobinas estão à superfície das peças polares e abrangem apenas uma parte do fluxo total sobre a amostra. Neste caso a área da amostra não necessita ser conhecida. A amostra pode possuir qualquer tamanho com relação à seção transversal, podendo inclusive ultrapassar as peças polares.

Este arranjo é útil para explorar variações de propriedades ao longo do componente.

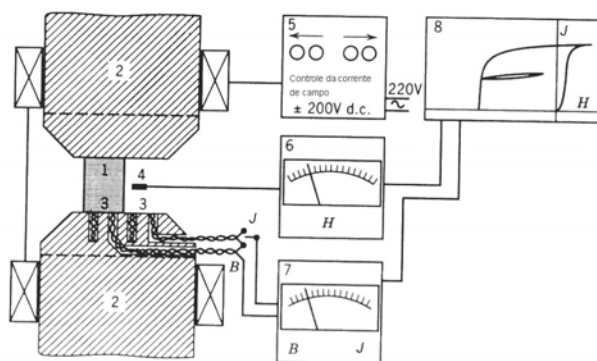


Figura 2.12 - Arranjo de histeresígrafo com bobinas polares (STEINGROEVER)

Para medidas de polarização **J** é necessário o uso de duas bobinas, onde uma mede **B** e a outra **H**. As bobinas são conectadas de modo a obter-se a soma dos sinais $B+(-H)$ na entrada do integrador.

Na medição de ímãs com elevado produto de energia é uma fonte de erro assumir-se que o campo **H** no interior do ímã é o mesmo que o campo externo a ele. A figura 2.13 compara o caso onde as peças polares não estão saturadas e possuem um plano equipotencial $H=H_e$ com o caso onde a saturação leva a valores de **H** no interior do ímã, menores do que os medidos externamente a este $H \neq H_e$. Para estes casos, melhores resultados podem ser obtidos empregando-se uma bobina de potencial montada no interior das peças polares, como mostrado na figura 2.14.

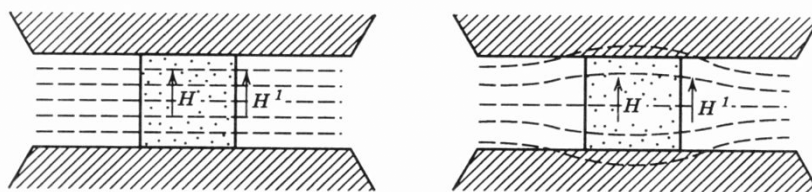


Figura 2.13 - Planos potenciais entre pólos de alta permeabilidade $H = H_e$. Superfícies de potencial entre pólos saturados $H \neq H_e$. (STEINGROEVER)

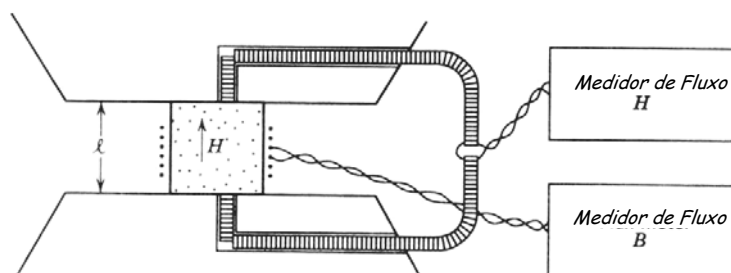


Figura 2.14 - Bobinas de potencial para medição da diferença de potencial entre as extremidades da amostra. (STEINGROEVER)

2.6 – UNIDADES EM MAGNETISMO

No presente trabalho serão empregadas as unidades do sistema internacional SI. Apesar de haver uma tendência de se usar, mais freqüentemente, o sistema de unidades de medidas SI, ainda é comum encontrarem-se na literatura especializada unidades no sistema CGS. Para que se possa confrontar esses dois sistemas na tabela 2.2, está apresentado uma listagem das grandezas mais utilizadas e suas respectivas transformações.

Tabela 2.2 - Unidades utilizadas em magnetismo e fatores de conversão

Quantidade	Símbolo	Unidades (SI)	Unidades (cgs-emu)	Conversão
Indução magnética Polarização magnética	B J	T (Wb/m ²)	G	$1G = 10^{-4}T$
Intensidade de campo magnético	H	A/m	Oe	$1Oe = \frac{10^3}{4\pi} A/m$
Magnetização	M	A/m	emu/cm ³	$1emu/cm^3 = 10^{-3} A/m$
Produto de energia	(BH)max	J/m ³	GOe	$1GOe = \frac{10^{-1}}{4\pi} J/m^3$
Permeabilidade	μ	H/m = V.s/A.m	---	---
Fluxo	Φ	Weber (Volt . segundo)	---	---

3 – MATERIAIS E MÉTODOS

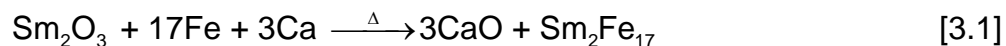
O procedimento experimental utilizado segue basicamente o fluxograma apresentado na figura 3.1, onde em uma primeira etapa, (etapa de decisão) se buscou determinar o processo de produção e os respectivos parâmetros de processamento mais indicados para a obtenção da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ completamente homogênea e adequada para a posterior conformação dos ímãs. Como motivação para a utilização da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, estão as já citadas vantagens com relação as propriedades magnéticas, menor custo de produção e a não incidência de propriedade intelectual, o que estimulou a parceria entre universidade e indústria visando obter um produto que pudesse concorrer no mercado de ímãs.

Na etapa subsequente, (etapa de produção) são expostos os procedimentos utilizados nos diversos estágios de preparação da fase magnética desde a preparação da fase até a sua conformação e caracterização.

3.1 – PREPARAÇÃO DA LIGA

Para a preparação da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ foi utilizado o processo de redução calciotérmica, ou redução difusão (R/D), que consiste na redução do óxido de samário, utilizando cálcio metálico na presença de um metal de transição (ferro), obtendo como resultado final a formação do composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ por difusão no estado sólido (**SIDHU, 2002**), sendo a etapa de modificação intersticial da liga com nitrogênio realizada em etapa subsequente à sua produção.

As etapas da reação química que descrevem o processo de redução difusão utilizado para a produção da fase magnética $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ podem ser descritas segundo a expressão:



As etapas necessárias à preparação da liga podem ser resumidas como:

- 1 – Preparação da mistura;
- 2 – Redução difusão (R/D);
- 3 – Fragilização por hidrogênio (HD);
- 4 – Modificação intersticial por nitrogênio;
- 5 – Lavagem da liga.

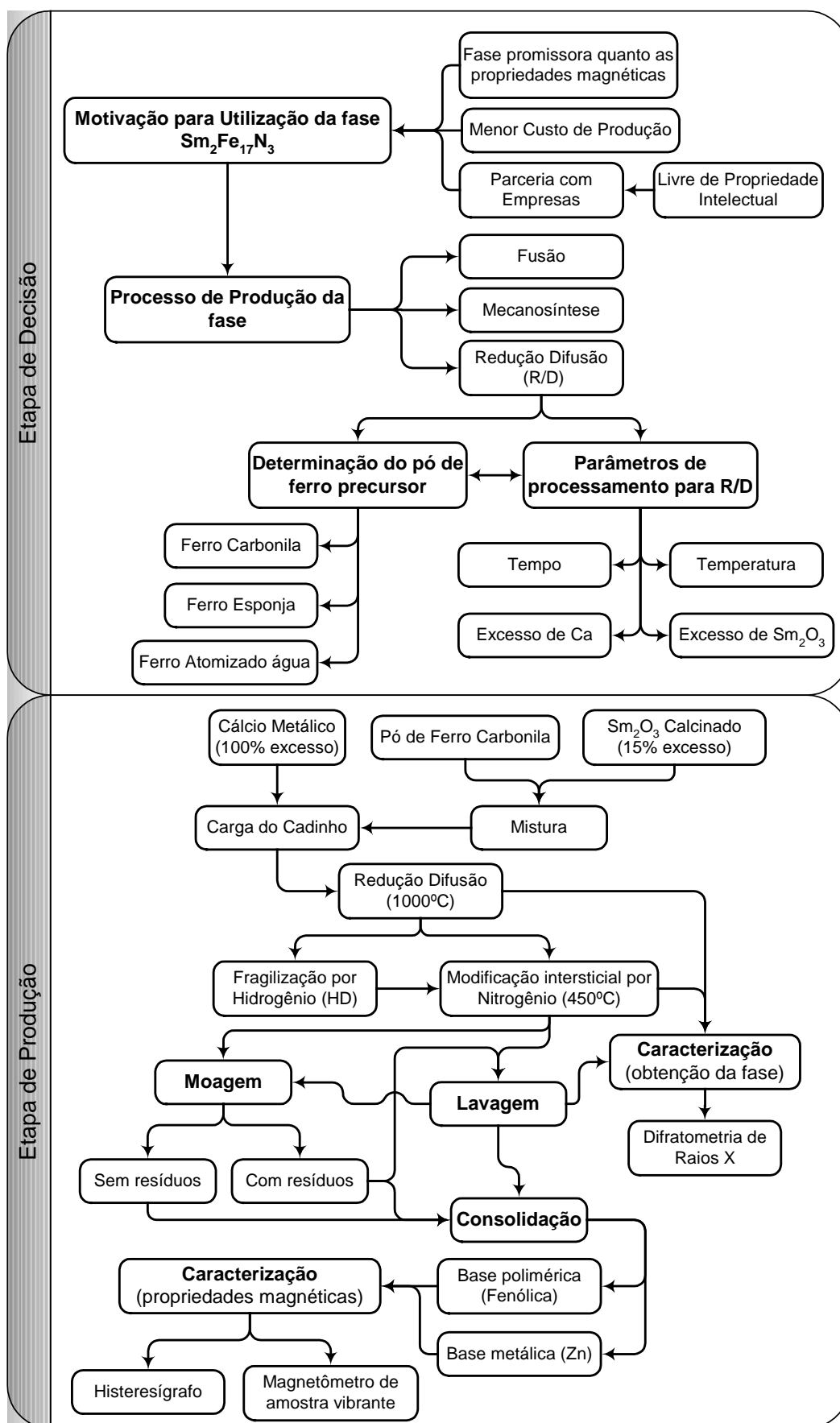


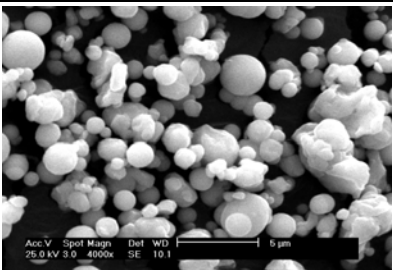
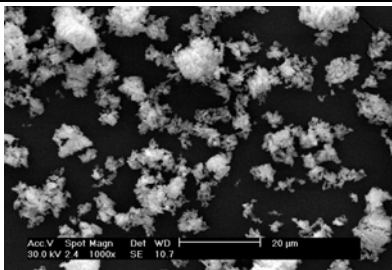

Figura 3.1 – Fluxograma indicando o procedimento experimental utilizado no decorrer deste trabalho.

3.1.1 – Preparação da mistura

Como matéria prima para a formação do composto $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ são utilizados o óxido de samário (Sm_2O_3) na forma de pó, cálcio metálico na forma de grânulos com tamanho de 1 a 2 mm e o pó de ferro carbonila BASF SM, cuja distribuição granulométrica é $d_{10} < 2 \mu\text{m}$; $d_{50} = 3,5 \mu\text{m}$; $d_{90} = 5,5 \mu\text{m}$.

A tabela 3.1 fornece o aspecto visual dos componentes participantes para a produção da fase.

Tabela 3.1 – Aspecto visual dos elementos envolvidos na produção da fase.

Ferro Carbonila [BASF SM]	Óxido de Samário [Sm_2O_3]	Cálcio metálico
		

Com base na estequiometria do composto, foi efetuado o cálculo para a determinação das quantidades de matéria prima a ser utilizada no ciclo. A quantidade a ser preparada por ciclo levava em conta o volume disponível no cadinho e a região com temperatura homogênea disponível no forno, limitando desta forma o valor da carga em 16 gramas de produto final.

Como consequência da exposição ao ar, o óxido de samário acaba absorvendo umidade e formando o composto $\text{Sm}_2(\text{OH})_{2(3-x)}(\text{CO}_3)_x$ (**BERNAL, 1985**) o que prejudica a formação da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ quando da liberação da umidade em temperaturas acima de 400°C formando óxido de samário, hidreto de samário e, conseqüentemente, ferro livre. Por esta razão o Sm_2O_3 é submetido a um tratamento de calcinação a 600°C por 12 horas.

Ainda para evitar a deficiência na reação pela falta de samário, é adicionado um excesso de 15% de Sm_2O_3 à mistura inicial, que segundo Boareto (**BOARETO et al., 2006**) é suficiente para que a reação se complete.

Para garantir a total redução do Sm_2O_3 e eventuais filmes de óxido presentes no pó de ferro, utilizou-se um excesso de cálcio de 100% em relação a estequiometria.

Os componentes Sm_2O_3 e Fe uma vez pesados são misturados em um cadinho vibratório a uma frequência aproximada de 60 Hz por um período de 15 min.

3.1.2 – Redução Difusão – R/D

Após a mistura, o material é acondicionado no interior do cadinho em camadas alternadas de mistura e cálcio metálico como pode ser visto pela figura 3.2. A mistura é então compactada no interior do cadinho a uma pressão de 100 MPa. Este procedimento é necessário para que o processo de redução/difusão (R/D) ocorra de forma mais efetiva para o intervalo de tempo em que o material estiver submetido ao aquecimento.

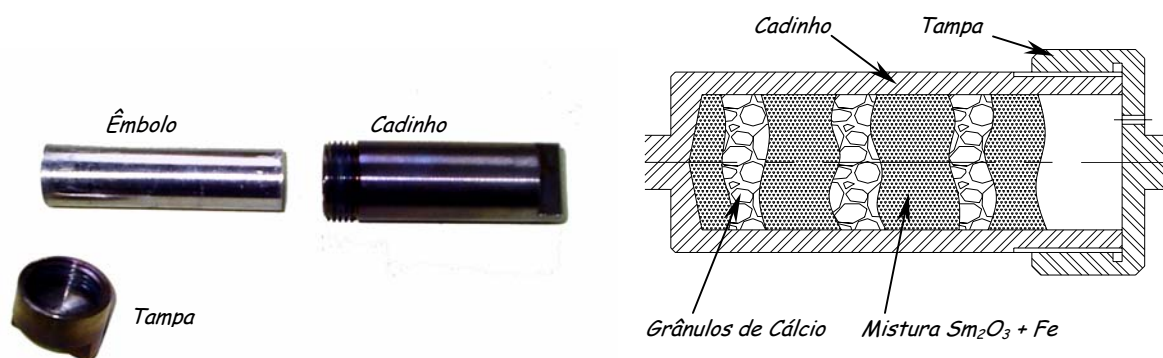


Figura 3.2 – Aspecto do cadinho utilizado para a redução/difusão mostrando o êmbolo utilizado para a compactação da mistura em camadas alternadas de mistura e cálcio.

O conjunto é então introduzido numa retorta de aço inox que será inserida no elemento de aquecimento do forno, como apresentado pela figura 3.3. Durante a etapa inicial do aquecimento a retorta é submetida a uma série de três purgas com argônio seguidas de evacuação, onde a amostra permanece sob baixa pressão absoluta $\approx 10^{-2}$ torr até a temperatura de $\approx 550^\circ\text{C}$ quando então é introduzido o gás argônio e elevado a temperatura ao patamar de processamento $\approx 1000^\circ\text{C}$. Este procedimento é realizado visando retirar qualquer umidade adsorvida que eventualmente possa estar presente nas paredes do cadinho, retorta ou do material em si. A pressão do argônio, no interior da retorta, é mantida em torno de $0,6 \text{ Kgf/cm}^2$ durante toda a etapa de R/D.

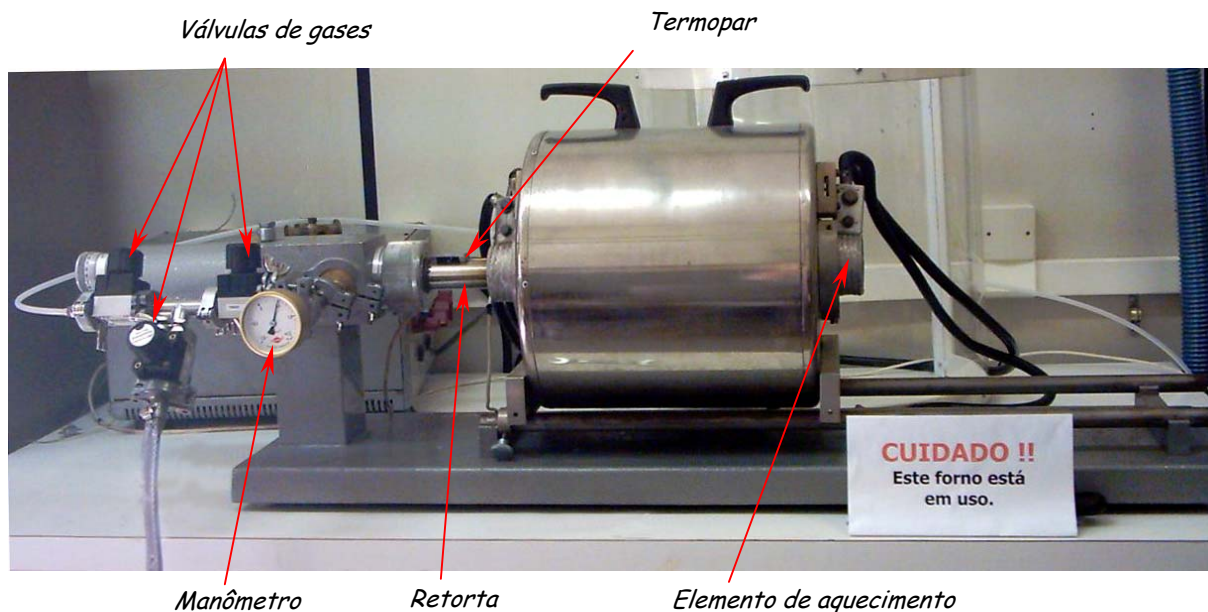


Figura 3.3 – Aspecto do forno utilizado para a produção da liga, na etapa de R/D, bem como da modificação intersticial com nitrogênio.

3.1.3 – Fragilização por Hidrogênio - HD

Esta etapa da produção da liga precede a formação do intersticial com nitrogênio e tem a finalidade de promover uma expansão da rede cristalina, pela introdução de hidrogênio intersticial, para facilitar a subsequente introdução do nitrogênio.

Após a etapa de R/D o forno é resfriado a $\approx 50^{\circ}\text{C}$ quando então é efetuado a troca de gases, argônio por hidrogênio. A pressão aplicada é em torno de $1,4 \text{ kgf/cm}^2$. Na sequência é realizado o aquecimento à 250°C numa taxa de $\approx 10^{\circ}\text{C/min}$. O processo é considerado concluído depois que a pressão se estabiliza em torno de $0,8 \text{ kgf/cm}^2$ abaixo da pressão inicial.

Na sequência é realizada a retirada do hidrogênio pela redução pressão da absoluta mediante uma bomba mecânica. Esta evacuação é mantida por um período de 40 minutos a 200°C onde segundo Liu (**LIU et al., 1992**) o material atinge os maiores valores de coercividade. Após o período de evacuação o conjunto é resfriado para temperaturas inferiores a 100°C antes de realizar-se a modificação intersticial com nitrogênio.

3.1.4 – Modificação Intersticial com Nitrogênio

A modificação intersticial é a última etapa da produção da liga, sendo esta responsável pela introdução do nitrogênio de forma intersticial no interior da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. A introdução do gás nitrogênio na retorta do forno é efetuada assim que a temperatura chega a valores inferiores a 100°C após a etapa de fragilização por hidrogênio.

Na seqüência a temperatura é elevada a 450°C permanecendo neste patamar por 7 horas.

3.1.5 – Lavagem da Liga

A etapa de lavagem tem a finalidade de remover os resíduos de Ca, CaO e Sm_2O_3 remanescentes após a formação da liga. *(SIDHU, 2002)*

O produto da modificação intersticial é colocado em água destilada em um ultrassom, por onde permanece por um período de 15 min. Este processo é repetido 4 vezes, sendo na seqüência lavada em uma solução de 5% de ácido acético por 5 min. Por fim realizam-se mais duas lavagens em água para retirar o restante do ácido presente. Entre uma lavagem e outra, enquanto se efetuava a troca do meio de lavagem, o material é retido no recipiente mediante um ímã.

Após a retirada da água, adiciona-se acetona para retirar a água remanescente; sendo o produto da lavagem colocado em um dessecador sob baixa pressão absoluta para secagem.

3.2 – PROCESSAMENTO DA LIGA

Será considerado como etapa de processamento toda ação que vise à obtenção de um corpo de prova “CDP” apto a ser ensaiado ou, ainda, procedimentos que permitam a melhoria das propriedades da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$.

Basicamente, o processamento se subdivide em duas etapas que são: endurecimento magnético e confecção dos corpos de prova.

3.2.1 – Endurecimento Magnético

Esta etapa do processamento visa o aumento da coercividade e é composta de moagem; compósito com zinco e o processo HDDR.

3.2.1.1 – Moagem

A moagem da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ foi executada em um moinho de alta energia do tipo SPEX. Para garantir uma moagem por igual, de toda porção posta a moer, utilizou-se um cadinho com abertura de carga central e o fundo com geometria de semi esferas, conforme demonstrado pela figura 3.4, de modo que não houvesse cantos onde o material pudesse se acumular durante a moagem.

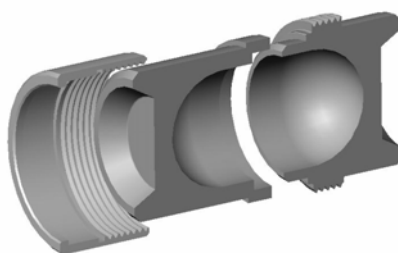


Figura 3.4 – Vista em corte do cadinho de moagem com abertura central e calotas semi-esféricas. As metades são unidas mediante o anel externo. A vedação é realizada por um anel O-ring, não mostrado.

Os ensaios iniciais foram realizados em seqüência, ou seja, após um período de moagem, se retirava uma quantia de material do moinho, e se continuava a moagem com o material remanescente. Com isso, a razão massa de bolas / massa $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ foi aumentando no decorrer do ensaio de 2,0 para 5,5.

Em etapas subseqüentes, efetuou-se moagens com uma relação massa bolas / massa $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ constante e igual a 2 em razão das melhores propriedades magnéticas apresentadas pelo ímã produzido.

A liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ foi moída sob duas variantes. Com os resíduos da reação difusão e após sofrer lavagem. Na situação em que a liga havia sido lavada, a moagem era realizada sob hexano para reduzir o risco de oxidação das partículas. No caso da liga, moída na presença dos resíduos, a moagem foi realizada a seco; pois considerou-se que a presença de resíduos de cálcio agiria como agente redutor da atmosfera do cadinho durante a moagem.

3.2.1.2 – Processo HDDR

Esta técnica de endurecimento por refinamento da micro estrutura do material é efetuado em etapa seguinte à formação da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ por R/D, porém anterior à modificação intersticial, por envolver ciclos térmicos que decomporiam irreversivelmente a fase já nitrogenada. Numa primeira etapa do ciclo ocorre a absorção do gás hidrogênio que é introduzido na retorta do forno assim que esta atinja a temperatura de $\approx 50^\circ\text{C}$ após a etapa de R/D. A temperatura é então elevada até o patamar de 600°C onde permanece por 60 minutos para garantir a completa decomposição em SmH e ferro- α . Na seqüência o forno é resfriado a 100°C , quando então se abaixa a pressão, mediante uma bomba de vácuo mecânica, e se eleva a temperatura ao patamar de recombinação (seção 4.1.3) por onde permanece por 90 minutos.

Após este tempo o conjunto era novamente resfriado a 100°C para se iniciar a etapa de modificação intersticial por nitrogênio.

3.2.1.3 – Compósito com Zinco

Neste caso o zinco tem dupla função. Ele é tanto responsável pelo endurecimento magnético da liga, como tem a função de agente aglutinante do componente. A liga, na forma de pó, é misturada ao pó de zinco em proporções que variam de 60 a 80% em volume. A homogeneização da mistura é feita manualmente em um almofariz. A mistura foi então conformada segundo descrito na seção 3.2.2 e submetida a um tratamento térmico para que possa ocorrer a reação $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ zinco.

Com base nas curvas de coercividade por tempo de reação obtido por Wendhausen (**WENDHAUSEN, 1995**) foi adotado a temperatura de 425°C para a realização do tratamento térmico e tempos variando de 10 à 30 min dependendo do tamanho de partícula do material a ser conformado.

3.2.2 – Confeccção dos corpos de prova (CDP)

Nesta seção serão abordados os procedimentos utilizados na conformação dos corpos de prova que variam de geometria de acordo com o tipo de ensaio a ser

realizado. Foram realizadas medidas das propriedades magnéticas em histeresígrafo, para ímãs e no magnetômetro de amostra vibrante “VSM” para o material magnético.

As amostras (ímãs permanentes) para o histeresígrafo foram confeccionadas utilizando-se como meio aglutinante resina fenólica para o caso do compósito polimérico e zinco em pó para o caso do compósito com zinco. A tabela 3.2 apresenta as especificações do meio aglutinante utilizado. Em ambos os casos o material foi orientado em campo durante a compactação.

Tabela 3.2 – Especificações dos meios aglutinantes para a confecção dos CDP

	Densidade [g/cm ³]	Especificação	Fabricante
Zinco	7,7	Zn metálico P.M. 65,39	Nuclear
Resina Fenólica	1,16	SMD - 3077	Schnectady Crios

Para a confecção das amostras alinhadas em campo, optou-se pela geometria prismática, o que possibilita a compactação transversal ao campo. A matriz para os CDP do histeresígrafo, mostrada na figura 3.5(a), foi confeccionada em titânio de modo a permitir o fluxo magnético no interior da cavidade e suportar as pressões de compactação. O dispositivo que permite orientar as partículas, representado na figura 3.5(b) é composto por uma montagem de ímãs de Nd-Fe-B de forma a permitir um campo homogêneo no centro da cavidade da matriz de 0,6 T.

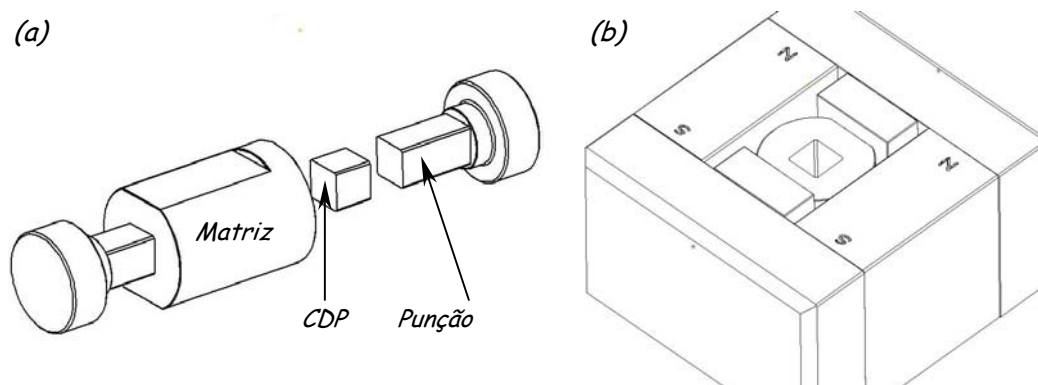


Figura 3.5 – Representação esquemática da matriz de conformação dos CDP (a) e do dispositivo que provê o alinhamento em campo do material a ser compactado (b).

A matriz é posicionada no dispositivo de orientação, com o punção inferior já posicionado, sendo a carga do material a ser compactado introduzida em pequenas

quantidades através de um funil pela extremidade aberta da matriz, utilizando-se um pincel. Coloca-se o punção superior e o conjunto é posicionado na prensa para a compactação conforme mostrado pela figura 3.6.

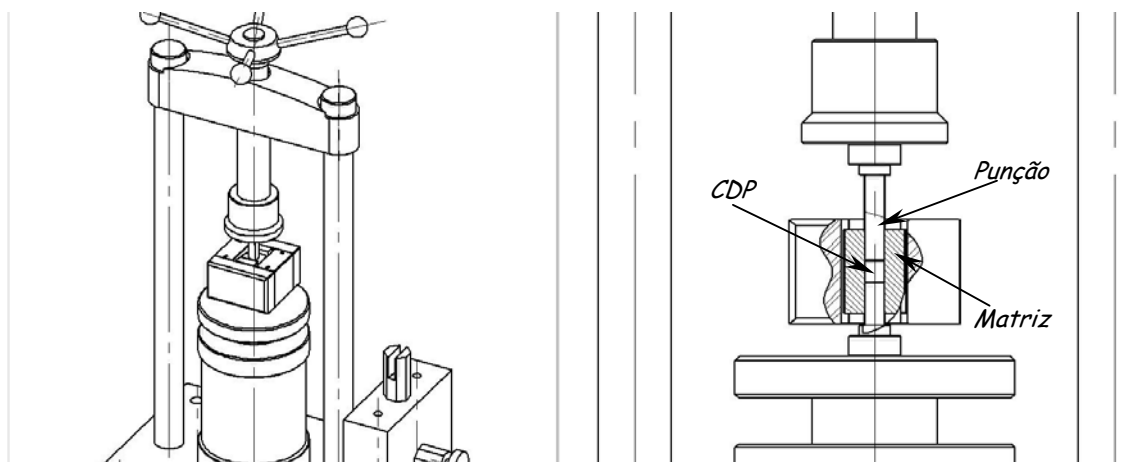


Figura 3.6 – Representação de como o dispositivo alinhador em conjunto com matriz e punção se posicionavam na prensa durante a compactação.

É aplicada uma pressão de compactação de 300 MPa ao material enquanto este permanece sob a ação do campo gerado pelos ímãs do dispositivo de orientação. Para a extração do CDP da matriz aplicou-se um campo contrário suficiente para desmagnetizá-lo; caso contrário o CDP se quebrava durante o processo de extração a verde. Visando evitar esta quebra, a cura do CDP com resina fenólica foi realizada a 150°C no interior da matriz de compactação que era mantida sob carga durante este período. A cura foi realizada em uma embutidora metalográfica. As amostras para o VSM possuem uma geometria esférica com diâmetro aproximado de 5,0 mm e foram preparadas com uma mistura de resina (Araldite® 24h) com o material numa proporção aproximada de 30 e 70% respectivamente. A mistura foi colocada nas cavidades do molde de modo a evitar a formação de bolhas de ar, o molde fechado e posicionado em um dispositivo alinhador semelhante ao utilizado para os CDP ensaiados no histeresígrafo onde permaneciam até a cura da resina se efetivar.

3.3 – TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 - Medições Magnéticas em Histeresígrafo para Materiais Duros

O equipamento é de fabricação da BROCKHAUS MESSTECHNIK, e consiste de um eletroímã montado diretamente sobre o quadro de comando que contem os circuitos integradores, fonte de corrente e controle de aquecimento figura 3.7. Esse conjunto está acoplado diretamente a um sistema de controle e aquisição de sinal gerenciado por um micro computador e controlado por programa específico.

As medidas são realizadas com uma taxa constante de fluxo $d\Phi/dt$, e podem proporcionar como saída uma tela gráfica com a visualização do laço de histerese total ou parcial acompanhada de uma tabela com as principais propriedades do ímã, bem como um arquivo no formato texto com os dados adquiridos. Os dados apresentados na tela gráfica são relacionados a seguir:

- Br (Remanência);
- HcJ (Coercividade intrínseca);
- HcB (Coercividade indutiva);
- (BH)_m (Produto de energia máximo – (BH)_{Máx});
- H(BH), J(BH) (Valores utilizados para calcular o produto de energia BH);
- Hs (Campo aplicado para alcançar a saturação);
- J_s (Polarização de saturação);
- Hkn (Campo H para 90% da remanência).

O equipamento permite a realização de ensaios a temperatura elevada, podendo-se aquecer as peças polares do eletroímã até 200°C.



Figura 3.7 – Visão geral do histeresígrafo utilizado para a obtenção das curvas de desmagnetização.

As bobinas de detecção (figura 3.8) devem ser posicionadas entre as peças polares de forma que envolvam os ímãs e devem ser selecionadas com base no tamanho do ímã a ser ensaiado, de modo que este preencha o mais possível a cavidade da bobina.

Com relação à amostra, sua geometria deve ser contínua e constante ao longo do eixo do ensaio e deve possuir as faces em contato com as peças polares planas e paralelas. A face pode ser de qualquer forma, porém se deve conhecer sua área. Como restrições tem-se a altura mínima de 3 mm, e o diâmetro máximo de 40 mm. Para dimensões maiores é necessária a substituição das peças polares para uma que contenha as bobinas embutidas.



Figura 3.8 – Coletânea das bobinas de detecção disponíveis, com cavidades de 10, 15, 26 e 40mm.

As etapas a serem seguidas para a realização dos ensaios são solicitadas pelo programa e podem ser resumidas como segue:

- Proceder a entrada dos dados relativos ao CDP e da bobina a ser utilizada;
- Iniciar o módulo de medida do programa “Start” e zerar o sistema;
- Retirar as bobinas das peças polares;
- Posicionar as bobinas entre as peças polares e colocar o ímã de modo a manter o indicador em verde;
- Baixar o pólo superior até fechar o circuito magnético;
- Dar início ao processo de medição selecionando “start measurement”;
- Aguardar o andamento do ensaio e pará-lo quando for adequado, selecionando “stop measurement”.

3.3.2 - Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

A magnetometria de amostra vibrante foi utilizada para confirmar a síntese e modificação intersticial da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ mediante a determinação das principais figuras de mérito e comparando-as aos valores esperados para a fase em questão. As

amostras foram preparadas seguindo-se o procedimento descrito na seção 3.2.2. O conjunto composto pelo magnetômetro LDJ modelo 9600 e eletroímã Walker, modelo HF-9H, é acoplado a um microcomputador que gerencia o seu funcionamento, bem como a aquisição e armazenamento dos dados gerados.

O tratamento dos dados, para adequá-los ao sistema de unidades mais usuais em magnetismo, é efetuado através de planilhas de cálculo onde as medidas de momento magnético em função do campo aplicado são processadas.

As principais figuras de mérito analisadas foram:

- Coercividade Intrínseca – $\mu_0 H_C$
- Remanência – B_r
- Polarização a 1,5T na direção fácil (direção em que foi aplicado o campo para a orientação das partículas) – J_{00}
- Polarização a 1,5T na direção difícil (direção perpendicular àquela em que ocorreu a orientação das partículas) – J_{90}
- Diferença na polarização entre as direções fácil e difícil (tomada como uma medida do grau de textura do material) – ΔJ

3.3.3 - Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X é de grande importância na análise micro estrutural tornando-se a principal ferramenta de identificação de fases nos processos de síntese de materiais. A introdução de nitrogênio intersticial na fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ provoca uma expansão da rede cristalina e deslocando as raia de difração. A efetividade da síntese, bem como da introdução de nitrogênio foram constatadas ao se confirmar o posicionamento dos picos de cada fase com um banco de dados de referência.

Uma estimativa da quantidade presente de cada fase na amostra, no caso onde havia a presença de mais de uma fase, pode ser obtida pela área sob os picos das fases correspondentes.

As análises de difratometria de raios X foram realizadas com amostras na forma de pó onde o material a ser ensaiado faz-se aderir sobre uma fita de carbono. O difratômetro utilizado foi um Philips X'PERT-MPD, com radiação $\text{Cu-K}\alpha$.

3.3.4 – Análise Térmica Diferencial – DTA

É a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura.

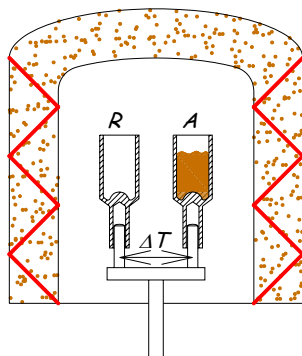


Figura 3.9 – Representação esquemática do arranjo dos cadinhos no interior do forno.

A figura 3.9 mostra o diagrama do compartimento de DTA no qual estão colocados dois cadinhos, o da amostra a ser analisada (A) e do material referência (R), e dois sensores de temperatura sendo um sensor em cada cadinho; em um sistema aquecido por apenas uma fonte de calor. A amostra e o material de referência são submetidos à mesma programação de aquecimento monitorada pelos sensores de temperatura, geralmente termopares. A referência pode ser alumina em pó ou, simplesmente, a cápsula vazia.

Ao longo do programa de aquecimento a temperatura da amostra e da referência se mantêm iguais até que ocorra alguma alteração física ou química na amostra. Se a reação for exotérmica, a amostra irá liberar calor, ficando, por um curto período de tempo, com uma temperatura maior que a referência. Do mesmo modo, se a reação for endotérmica a temperatura da amostra será temporariamente menor que a referência.

Mudanças na amostra, tais como fusão, solidificação e cristalização, são, então, registradas sob a forma de picos, sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base.

A curva DTA é então registrada tendo a temperatura ou o tempo na abscissa, e μV , na ordenada. A diferença de temperatura é dada em μV devido ao uso de termopares em sua medição. O uso principal da DTA é detectar a temperatura inicial dos processos térmicos e qualitativamente caracterizá-los como endotérmico e exotérmico, reversível ou irreversível, etc.

3.3.5 - Avaliação da Quadratura

A avaliação da quadratura da curva de desmagnetização é normalmente realizada utilizando-se a expressão 3.2 (YAMASHITA; FUKUNAGA, 2006), onde Q_{KJ} é definido como o fator de forma e pode assumir valores entre zero e a unidade onde, quanto mais afastada da unidade, menos quadrática é a curva. O termo é a razão entre o valor de campo para 90% da remanência, H_{KJ} e a coercividade, JH_C , conforme mostrado na figura 3.10(a)

$$Q_{KJ} = \frac{H_{KJ}}{JH_C} \quad [3.2]$$

Para uma análise da forma da curva como um todo, ao invés de somente a curva de desmagnetização no segundo quadrante, será utilizado uma adaptação da expressão para Q_{KJ} onde, no lugar do valor da remanência J , como referência, será utilizado o valor da saturação¹ J_s para a obtenção do índice relativo a quadratura da curva Q_{KS} .

A expressão utilizada para os índices relativos à quadratura da curva é definida pela equação 3.3, onde H_s é o campo necessário para a saturação e H_{KS} o campo para 90% do valor da saturação no qual as grandezas envolvidas estão representadas na figura 3.10(b).

$$Q_{KS} = \frac{H_s - H_{KS}}{H_s + [JH_C]} \quad [3.3]$$

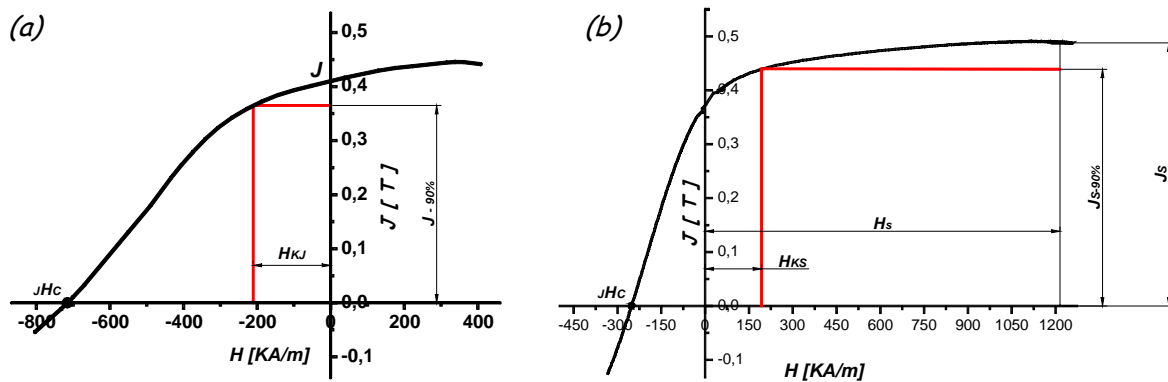


Figura 3.10 – Diagrama apresentando as variáveis utilizadas no cálculo do fator de forma para a estimativa da quadratura da curva de desmagnetização para: (a) segundo quadrante, (b) primeiro e segundo quadrantes.

3.3.6 - Avaliação da Textura

Ao longo deste trabalho o termo textura será utilizado para como a capacidade das partículas se alinharem em um campo externo durante a conformação destas na geometria final do ímã. O grau de textura (ΔJ), que reflete os valores que podem ser alcançados pela remanência, é avaliado diretamente das curvas de desmagnetização, pela diferença na polarização entre as direções de fácil e difícil magnetização conforme exemplificado pelas curvas de desmagnetização da figura 3.11. Os esquemas abaixo das curvas representam uma microestrutura hipotética correspondente a cada curva de desmagnetização, demonstrando a relação do alinhamento das partículas com o grau de textura.

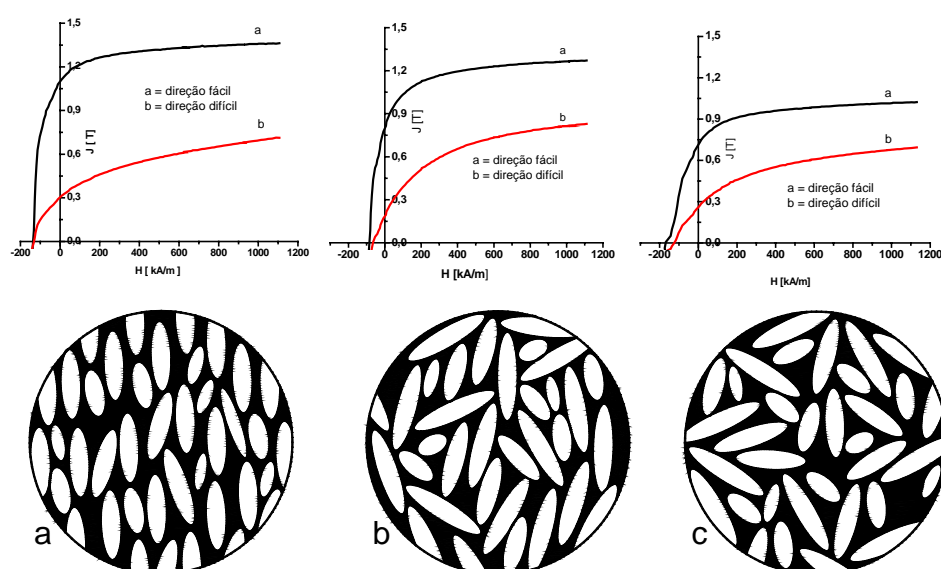


Figura 3.11 – Representação esquemática relacionando a diferença na polarização entre a direção fácil e difícil (grau de textura - ΔJ) com o grau de alinhamento das partículas.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – OBTENÇÃO DA LIGA $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

O processo de obtenção da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ utilizada neste trabalho baseia-se na difusão no estado sólido, numa primeira etapa, entre os componentes samário e ferro, na forma particulada para a formação da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ e, posteriormente, numa segunda etapa, na difusão do nitrogênio como átomo intersticial nas partículas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$.

Num estágio preliminar foram determinados os parâmetros de formação da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ quando obteve-se como parâmetros ótimos para tempo e temperaturas, os valores de 180 min e 1000°C , respectivamente, para o processo de redução difusão da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ com base no ferro carbonila Basf CL (**HESSE et al., 2006**).

Num estágio inicial verificou-se que a liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, formada a partir do ferro carbonila Basf CL, não permitia a produção de ímãs anisotrópicos pois, devido ao caráter policristalino das partículas, a orientação destas em campo previamente a conformação do ímã não ocorria, de forma efetiva, ou seja, o material não apresentava textura adequada. Observou-se ainda que, mesmo utilizando tratamentos térmicos posteriores ou partículas de pó de ferro maiores como o ferro esponja e atomizado a água, o caráter policristalino das partículas permanecia, porém com uma melhora na textura do material. Somente pela fragilização das partículas pela decrepitação com hidrogênio, processo HD anterior à nitrogenação, conseguiu-se uma melhora na textura do material produzido com o pó de ferro carbonila Basf CL. Atribuiu-se essa melhora na textura à quebra das partículas nos contornos de grão dos cristais, permitindo a formação de partículas monocristalinas na etapa de moagem posterior.

A figura 4.1 traz um comparativo das curvas de desmagnetização obtidas por magnetometria de amostra vibrante VSM, onde a diferença dos valores da polarização entre a direção de fácil magnetização, indicada pela curva "a", e a direção de difícil magnetização, indicada pela curva "b" para um dado campo aplicado, neste caso 1,5 Tesla, nos dá uma idéia do grau de textura ou alinhamento das partículas da liga no interior do corpo de prova. Neste caso, quanto maior a diferença entre os valores da magnetização, mais efetivo é o alinhamento em campo das partículas utilizadas na confecção dos corpos de prova.

Observa-se que na situação em que as ligas não foram fragilizadas por hidrogênio, figura 4.1(a,b,c), a melhor textura foi obtida pela liga produzida pelo ferro esponja 4.1(b). Este desempenho é atribuído à estrutura inicial de grãos mais grosseira, que mediante a moagem, produziu partículas monocristalinas, facilitando, assim o alinhamento destas em campo.

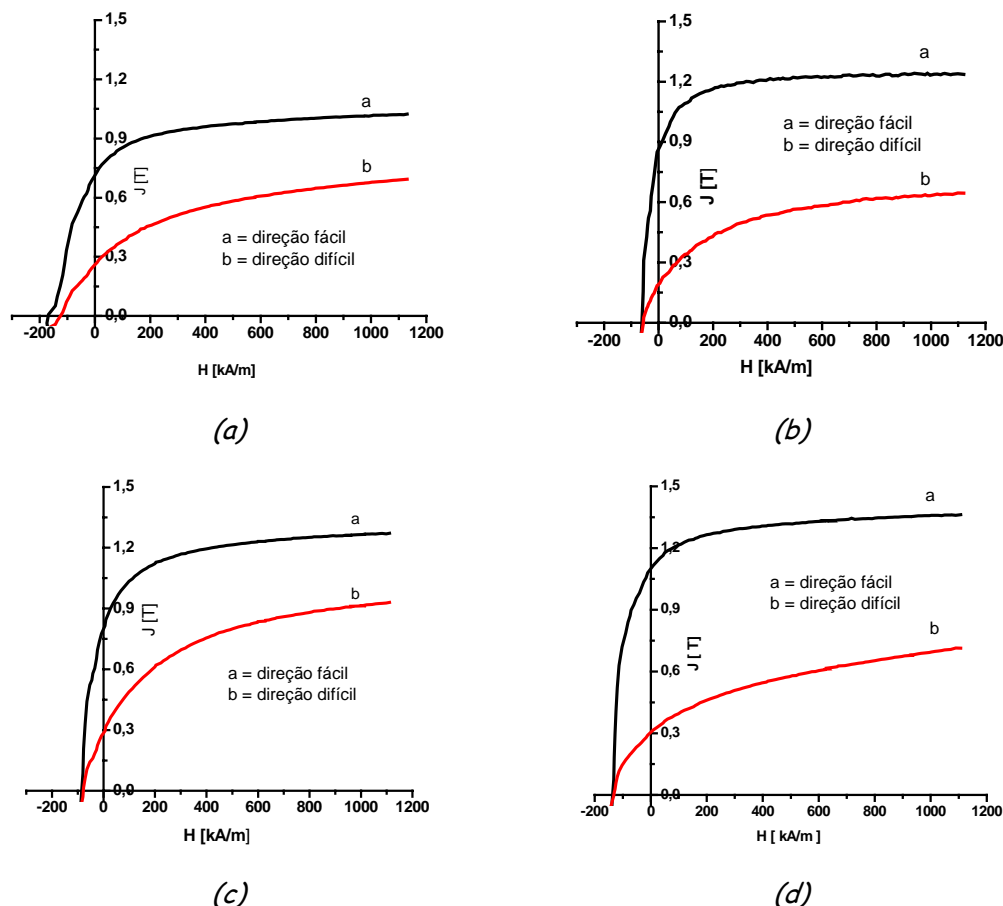


Figura 4.1 – Curvas de desmagnetização obtidas por magnetometria de amostra vibrante VSM para a liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ produzida com: a) ferro carbonila CL; b) Ferro esponja; c) Ferro atomizado a água; d) Ferro carbonila CL fragilizado por hidrogênio anterior à modificação intersticial com N_2 .

Mediante a fragilização por hidrogênio, anterior à modificação intersticial por nitrogênio, da liga produzida com ferro carbonila, figura 4.1(d), observou-se uma melhora na textura, se comparada à liga produzida sem este tratamento. Este incremento é, provavelmente, oriundo da quebra das partículas fragilizadas em fragmentos monocristalinos durante a moagem, o que permite o alinhamento em campo destas partículas durante a etapa de conformação. Esta quebra é facilitada pela expansão e trincamento das partículas iniciais através dos contornos de grão ocorrido durante o processo de fragilização por hidrogênio.

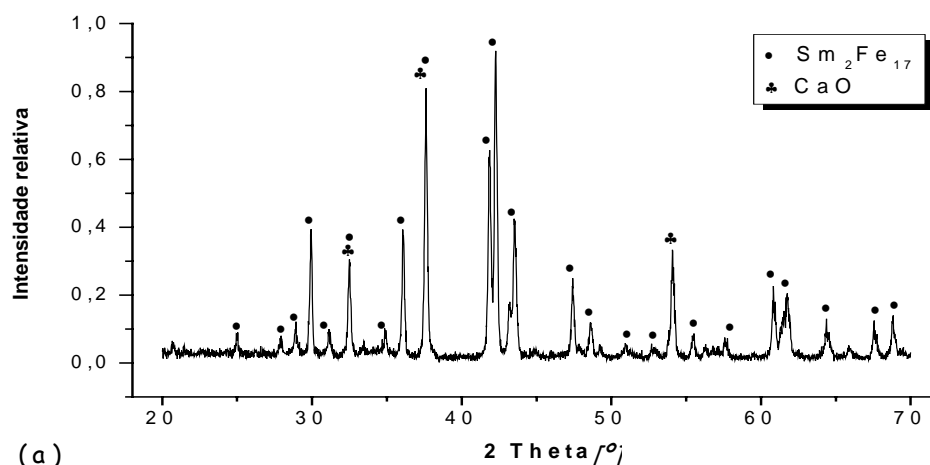
Além da melhoria da textura, verificou-se uma melhoria para os valores da remanência e coercividade para o caso da liga produzida com ferro carbonila Basf CL, com relação as produzidas com ferro esponja e atomizado a água. O aumento do valor da remanência tem, neste caso, relação direta com a melhora na textura. Já o incremento nos valores da coercividade é atribuído à diminuição do tamanho de partícula relacionada ao pó de ferro carbonila utilizado como precursor, bem como, do processo de cominuição ao qual o pó esteve submetido. **(WENDHAUSEN et al., 1994b)**

Com base nestes resultados, optou-se pela utilização do pó de ferro obtido pelo processo carbonila, porém com um tamanho médio de partícula menor que o Basf CL para a continuidade dos experimentos. O objetivo da utilização deste pó de ferro, Basf SM, foi reduzir a possibilidade de obtenção de partículas policristalinas e, com o aproveitamento da geometria esférica e tamanho reduzido, melhorar as propriedades extrínsecas do ímã produzido pela minimização da nucleação reversa de domínios devido a defeitos superficiais. **(BOOKMANN, 1994)**

4.1.1 – Produção da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ base ferro carbonila Basf SM

Uma vez que se optou pelo tipo de ferro que seria utilizado para a produção da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, iniciou-se uma série de experimentos que visavam obter e garantir repetibilidade na obtenção da liga.

Verificou-se a obtenção da liga pelo processo de redução difusão em ciclo único quando a mistura foi compactada no interior do cadinho. A figura 4.2(a) apresenta o difratograma da liga produzida onde podem ser identificados os picos referentes ao óxido de cálcio CaO e ao $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$; a presença do pico de ferro a $2\theta = 44,7^\circ$ é praticamente desprezível. 2 Theta [°]



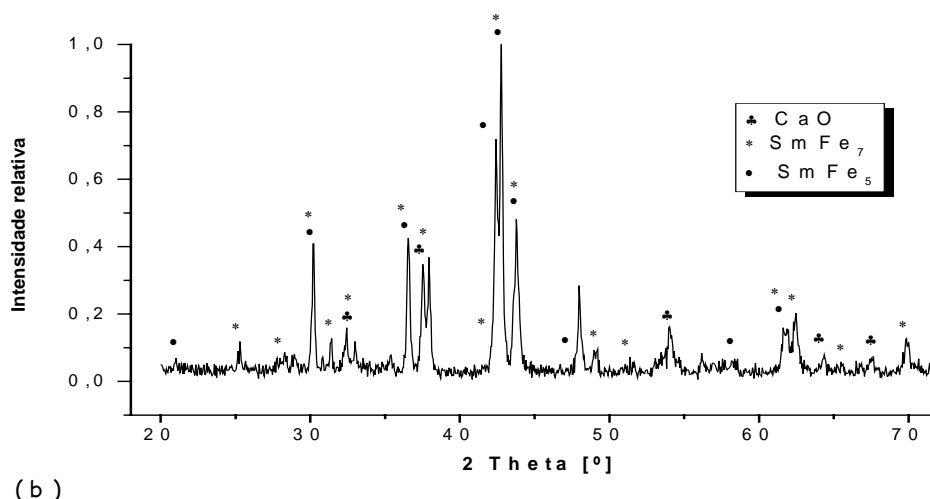


Figura 4.2 – Difratogramas das ligas produzidas por redução difusão onde: (a) mediante compactação da mistura no interior do cadinho; (b) sem compactação da mistura no interior do cadinho.

Verificou-se que, quando a mistura não era compactada no interior do cadinho, figura 4.2(b), no final do processamento de três horas, havia, além da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ ainda a presença de fases ricas como SmFe_7 e SmFe_5 . Atribui-se isso à falta de contato entre as partículas de ferro e o elemento samário durante a fase de síntese para o tempo de processamento de 180 min e 1000°C . Não foi verificado se a reação se completaria com um tempo maior de processamento.

4.1.2 - Nitrogenação da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$

Para a produção do intersticial $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, após a redução difusão, é submetida a nitrogenação conforme item 3.1.4. A figura 4.3(a,b) mostra o aspecto da liga lavada após a modificação intersticial com nitrogênio. Observa-se que a geometria do pó da liga formada difere substancialmente das características geométricas do pó de ferro inicial, figura 4.3(c). Esperava-se que o produto final permanecesse com as características do pó inicial do ferro, porém essa alteração na geometria das partículas ocorre, provavelmente, em função da decrepitação (HD) sofrida pela liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ anterior à modificação intersticial. A figura 4.3(a,b) nos mostra, ainda, a formação de aglomerados, o que é prejudicial às propriedades magnéticas de ímãs que venham a ser confeccionados com esse material, pois podem prejudicar o alinhamento das partículas em campo durante a fase de conformação.

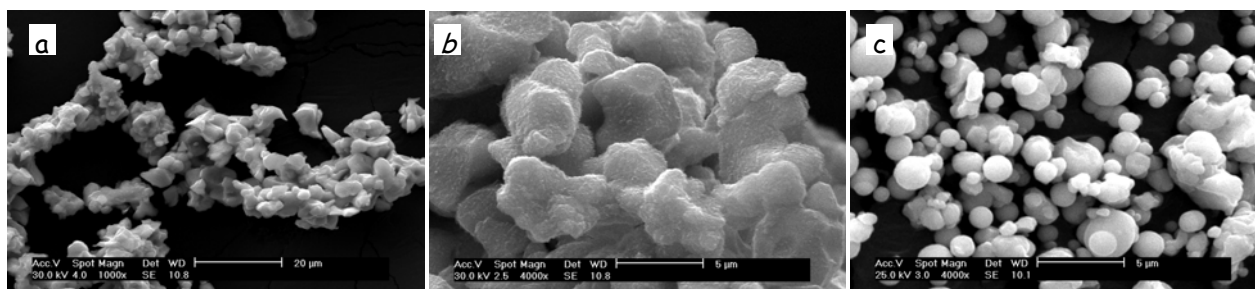


Figura 4.3 – Micrografias comparativas da geometria da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,9}$ produzida por redução difusão em ciclo único (a,b) com o pó de ferro que deu origem à liga (c).

O difratograma da figura 4.4 representa a liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,9}$ apresentada na figura 4.3(a,b) onde a ausência de ferro livre confirma a efetividade do processo de síntese da liga e do processo de modificação intersticial.

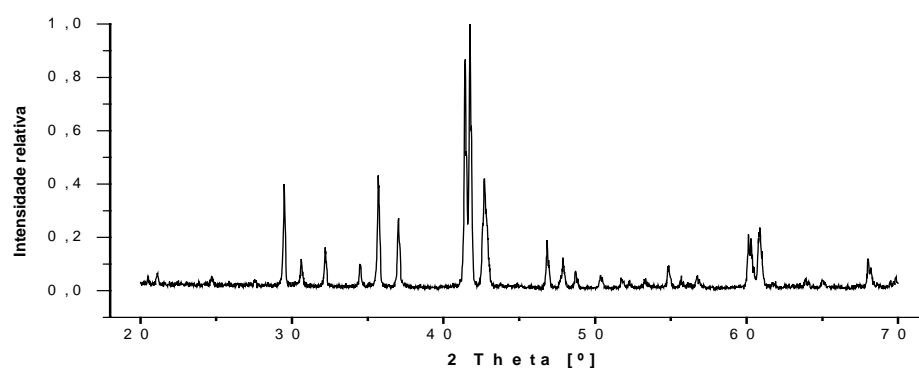
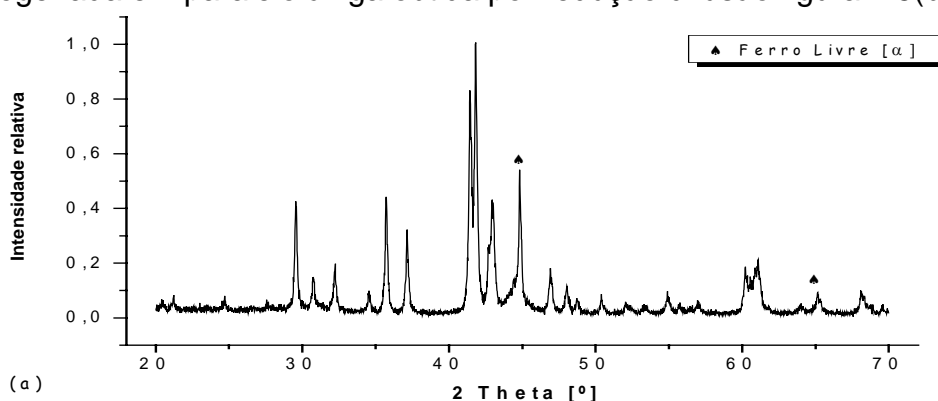


Figura 4.4 – Difratograma da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,9}$ obtida por redução difusão após o processo de lavagem. Não foi detectada a presença de ferro- α (pico a $44,7^\circ$).

Destaca-se a eficiência do processo de síntese da liga em ciclo único, se comparada à modificação intersticial da liga base oriunda de um lingote fundido. A ausência de contato com o meio externo durante todo o período da reação propicia uma liga isenta de óxidos provenientes do contato com a atmosfera e conseqüente menor degradação da liga durante a fase de modificação intersticial. O resultado da modificação intersticial sobre a liga fundida é representado na figura 4.5(a), liga esta que foi nitrogenada em paralelo à liga obtida por redução difusão figura 4.5(b).



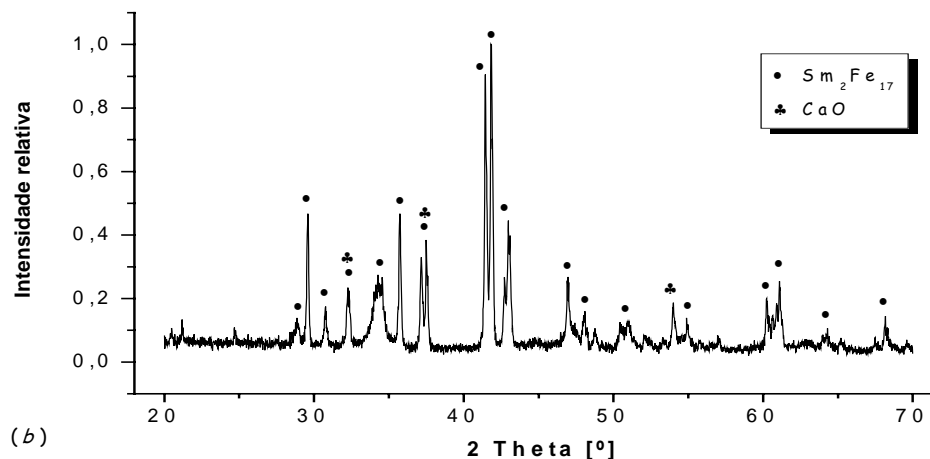


Figura 4.5 – Difratogramas comparativos do processo de modificação intersticial efetuado na liga proveniente do lingote de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ estequiométrico (a); e da liga produzida por redução difusão (b) O tratamento foi realizado simultaneamente.

A presença de quantia considerável de ferro- α pode ser decorrente do fato de a liga ter sido exposta à atmosfera ambiente, após ter sofrido moagem, durante a colocação do cadinho no forno. A formação de ferro- α durante a fase de modificação intersticial já foi registrada por Boareto (**BOARETO, 2006**) como consequência da exposição da liga, anterior à nitrogenação, a um ambiente oxidante.

Mesmo sofrendo exposição à atmosfera ambiente anterior à nitrogenação, para a carga do forno com a liga obtida do lingote, a liga produzida por redução difusão praticamente não apresenta ferro- α . Isso pode ser atribuído à presença do óxido de cálcio ou mesmo a algum cálcio metálico remanescente do processo de redução.

4.1.3 – Obtenção da liga pelo processo HDDR

Procurando congregar as vantagens decorrentes do método de produção da liga pela redução difusão a uma técnica de endurecimento magnético, de forma que no final do processo de produção, resultasse um pó com propriedades adequadas à produção de um ímã compósito, investigou-se a possibilidade de processamento da liga pelo processo HDDR, ou seja, hidrogenação, desproporção, dessorção e recombinação, a ser intercalado entre a etapa de redução difusão e a etapa de modificação intersticial por nitrogênio. Para tal, investigaram-se inicialmente, as condições de tratamento necessárias à desproporção/ recombinação da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ em SmH e ferro- α . Tomaram-se por base, para os parâmetros iniciais, os resultados a que se reportou

Traebert (**TRAEBERT, 1999**), que relatou a temperatura/ tempo de 650°C e 30min como adequados para a desproporção da fase na forma de partículas com tamanho menor ou igual a 20µm.

Pode-se observar pelo difratograma da figura 4.6 que o material submetido à desproporção à temperatura de 650°C por 30 minutos, ainda apresenta picos referentes à fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, o que indica uma desproporção incompleta da fase. Inferindo-se de que uma provável causa deste insucesso fosse causado por umidade adsorvida na superfície das partículas, pois o material em questão foi submetido a lavagem ao término da redução/difusão, utilizou-se material não lavado, ou seja, com presença de resíduos da redução difusão, com uma mudança nos parâmetros de processamento com temperatura de 600°C e 90min de decomposição.

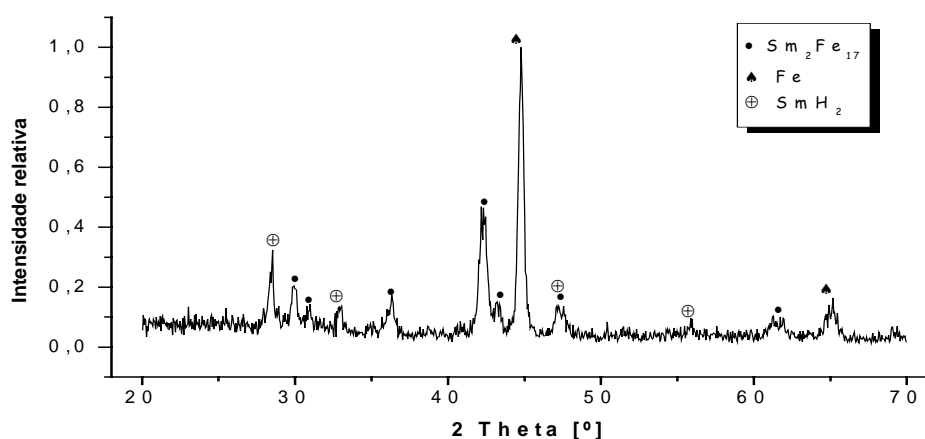


Figura 4.6 – Difratograma da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ parcialmente decomposta quando submetida a H_2 por 30min e 650°C.

Para esta nova situação os resultados obtidos foram satisfatórios, ou seja, só foram encontradas as fases correspondentes ao ferro- α e ao hidreto de samário além do óxido de cálcio residual. O difratograma para a fase decomposta na presença do óxido de cálcio é mostrada na figura 4.7 onde se verifica a total ausência da liga base, sugerindo ainda que a presença de resíduos de cálcio em nada prejudicam a decomposição da liga.

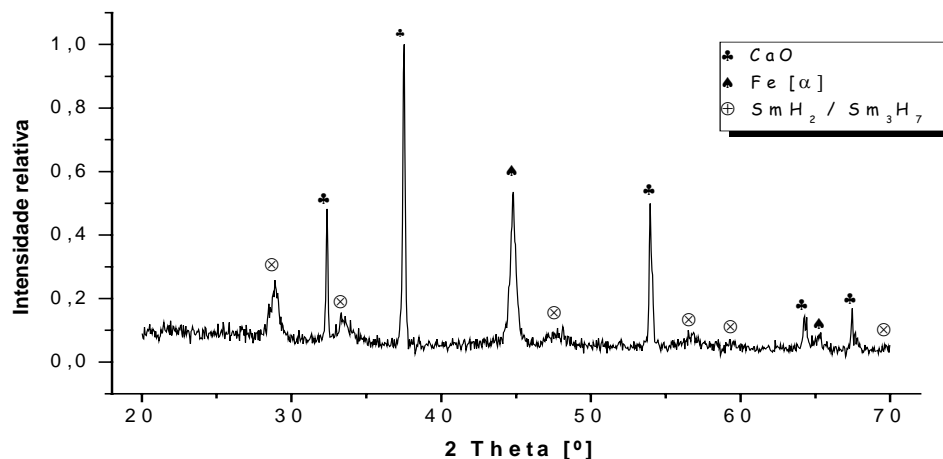


Figura 4.7 – Difratoograma da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, como saída do forno, mostrando a efetividade da desproporção pelo processo HDDR.

Para a etapa de recombinação tomou-se como ponto de partida para a escolha das temperaturas o trabalho de Wendhausen (**WENDHAUSEN et al., 1994a**) que obteve maiores valores de coercividade para temperaturas próximas de 750°C. Para temperaturas menores a recombinação não se completava e para valores muito acima ocorria demasiado crescimento de grão, tornando inefetivo o processo HDDR.

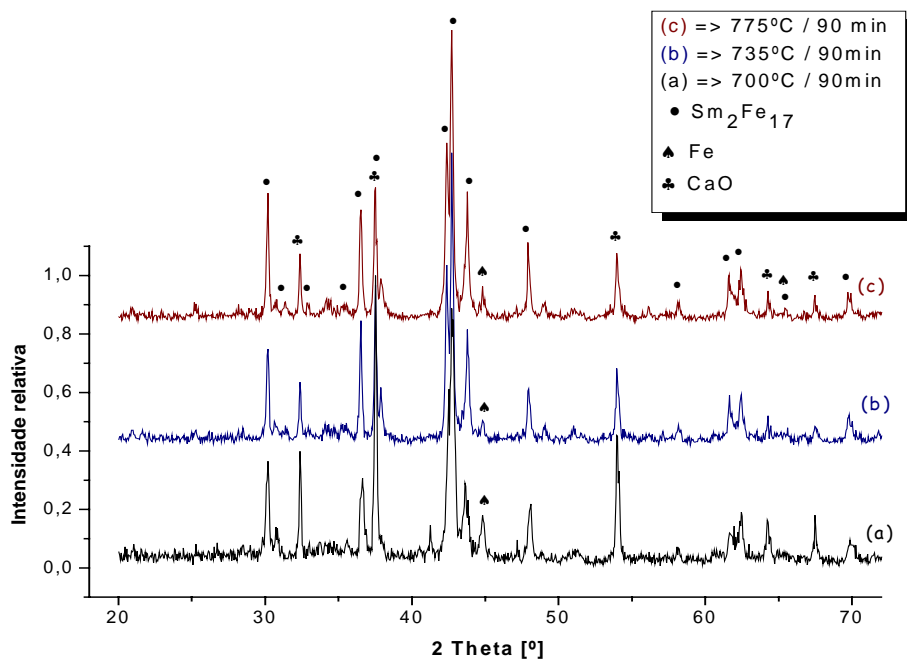


Figura 4.8 – Resultado da recombinação no processo HDDR para as temperaturas de 700(a), 735(b) e 775°C(c) por um período de 90 minutos

Utilizaram-se, portanto, temperaturas entre 700 e 775°C por um período de 90 minutos para a etapa de recombinação. Os difratogramas da figura 4.8 apresentam os

resultados para os tempos de recombinação de 700, 735 e 775°C onde se verifica a presença dos picos da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ que evoluem ou se tornam mais definidos à medida que a temperatura aumenta. A presença do pico de ferro- α é constatada em todos os casos e não ultrapassa a relação de 0,20 com o pico principal da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ para a temperatura de 700°C, e 0,08 e 0,12, respectivamente, para as temperaturas de 735 e 775°C.

Uma hipótese da presença do ferro é a evaporação do samário durante o período da evacuação devida à elevada pressão de vapor deste elemento, o que resulta num desequilíbrio na estequiometria.

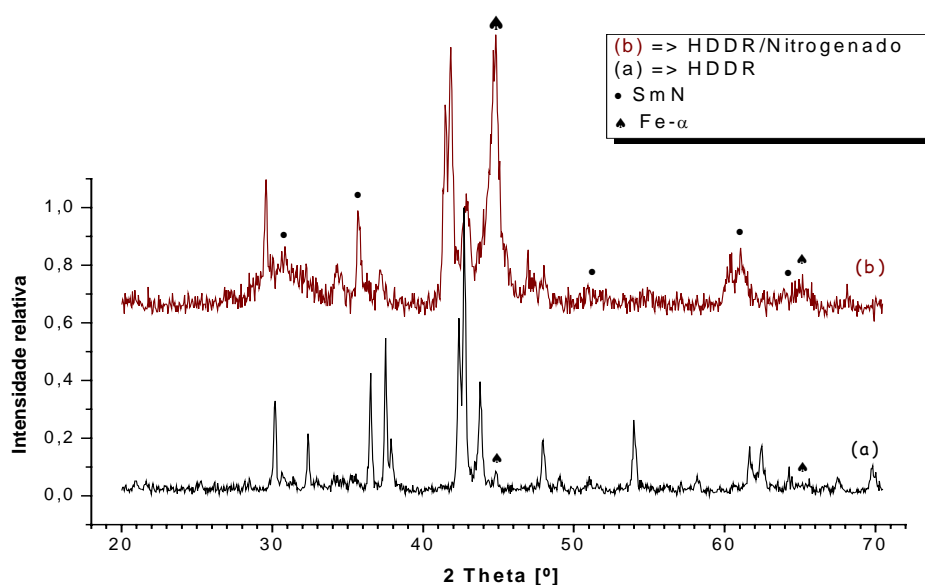


Figura 4.9 – Resultado do processo de nitrogenação para a liga submetida ao HDDR com recombinação a 735°C. (a) anterior à nitrogenação; (b) decomposição ocorrida durante o processo de nitrogenação.

Este material recombinado, ao ser submetido a modificação intersticial por nitrogênio a 450°C sofreu decomposição em SmN e ferro- α conforme é apresentado pela figura 4.9. Inicialmente especulou-se que a presença dos resíduos da redução difusão em conjunto com o refinamento de grão provocado pelo HDDR fosse responsável por essa decomposição. Esta hipótese foi descartada quando se efetuou uma série de verificações utilizando-se a liga lavada bem como a liga proveniente do lingote produzido por fusão, devidamente homogeneizada e submetida a moagem anterior ao HDDR para obter-se tamanho de partícula semelhante ao dos pós obtidos por redução difusão.

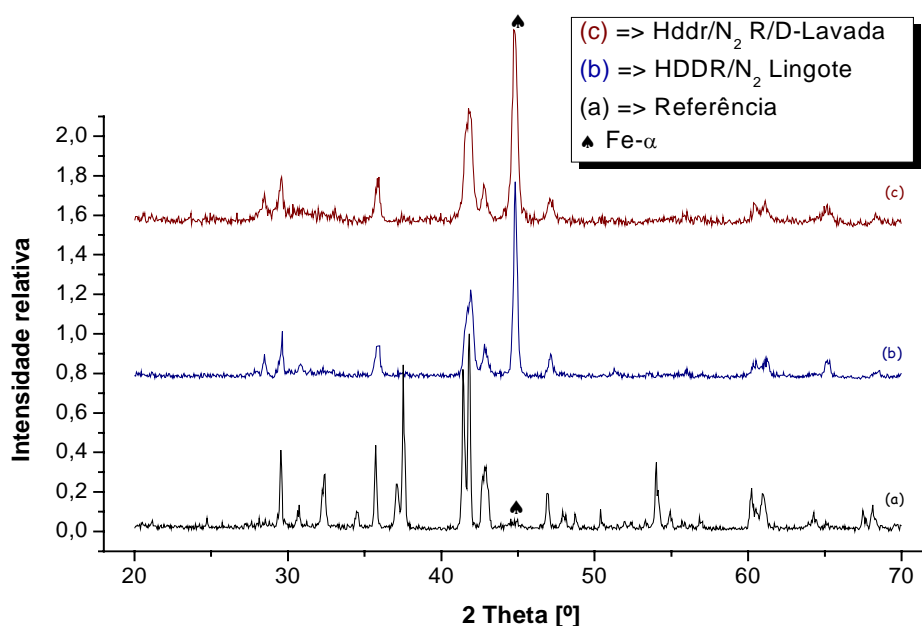


Figura 4.10 – Difrátogramas mostrando a decomposição parcial da liga nitrogenada que foi submetida ao HDDR (a) material de referência; (b) material do lingote e (c) material da redução difusão.

Ambas as ligas, lavada e do lingote, foram submetidas ao HDDR nas condições que menos produziram ferro- α nos ensaios anteriores, ou seja, temperatura de recombinação de 735°C por 90 minutos, sendo na sequência nitrogenado em conjunto com um material de referência obtido por redução/difusão com o objetivo de compensar qualquer influência oriunda da nitrogenação.

Como se observa na figura 4.10, tanto o material proveniente do lingote como o material proveniente da redução difusão (R/D), lavado anteriormente ao tratamento, apresentaram uma grande formação de ferro- α . Contudo, o material de referência praticamente não sofreu degradação. Com isso a idéia inicial de que a presença dos resíduos da redução difusão poderia ser a responsável pelo aparecimento da fase ferro- α pôde ser descartada.

No entanto Dempsey (**DEMPSEY, 1998**) já observou em seu estudo sobre o endurecimento magnético pela técnica do HDDR, que havia uma tendência à formação de ferro- α durante o estágio da nitrogenação e que este estava diretamente relacionado com o tamanho de partícula do pó da liga base $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ no estágio do HDDR. Ela atribuiu a presença do ferro- α à oxidação do Sm devida a presença de água adsorvida na superfície do pó.

Porém a decomposição do material foi constatada também, no caso onde o material não sofreu exposição à atmosfera ambiente, ou seja, passou pela etapa de

formação da liga, HDDR e nitrogenação, sem que o forno fosse aberto durante esse processo e descartando a possibilidade de contato com qualquer oxidante.

Liu afirma em seu trabalho, (*LIU et al., 1992*) que a quantidade de material a ser nitrogenado tem influência direta na decomposição da liga, pois o calor gerado durante a reação de nitrogenação é exotérmica, o que pode ser confirmado pelo gráfico de calorimetria exploratória diferencial da figura 4.11, e ultrapassaria a temperatura de decomposição da liga $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ que é de 600°C .

Desta forma, o tamanho de partícula submetido ao HDDR, aliado a uma rápida liberação de calor decorrente da nitrogenação de partículas sem filme apassivador de óxidos, parece ser o principal responsável pela decomposição do material, inviabilizando a utilização desta técnica de endurecimento magnético, para pós de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ produzidos por redução difusão utilizando o pó de ferro obtido pelo processo carbonila classe SM da Basf.

No entanto, a idéia de obter um material duro em ciclo único, continua tentadora e merece ser investigada com mais veemência tanto para a utilização de pós precursores de maiores dimensões, quanto aos mecanismos envolvidos na decomposição observada.

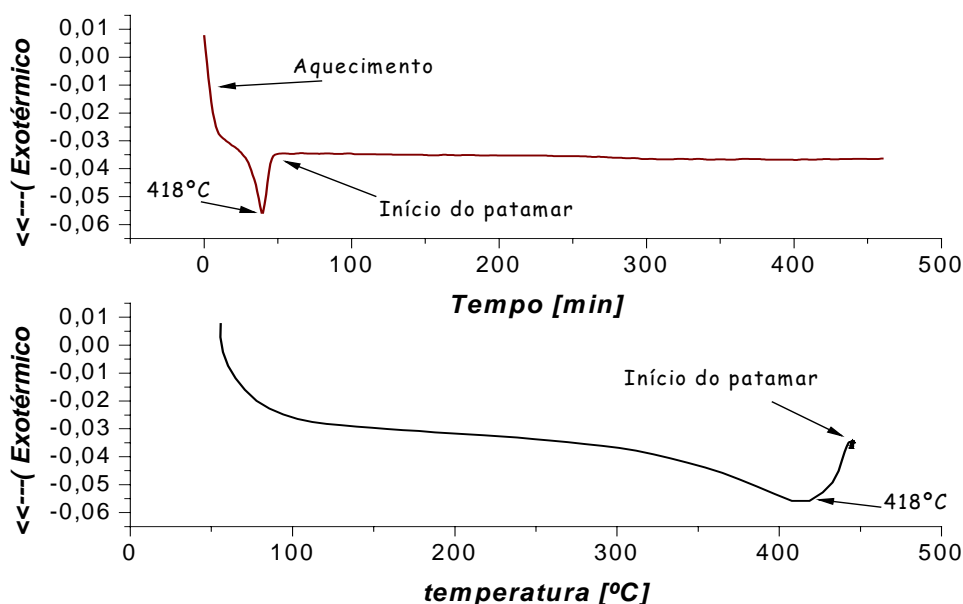


Figura 4.11 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial da etapa de nitrogenação evidenciando o pico exotérmico aos 418°C imediatamente anterior à temperatura de patamar 450°C

4.2 – CONSOLIDAÇÃO E ENDURECIMENTO

Neste tópico, serão analisados o comportamento das curvas de desmagnetização obtidas para a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, sintetizada por redução difusão em ciclo único, utilizando-se como meios de aglutinação, para a produção do compósito polimérico resina fenólica e zinco para o compósito com metal de baixo ponto de fusão. Neste caso, o zinco, além de servir como agente de aglomeração das partículas, tem o propósito de promover o endurecimento magnético do pó produzido no processo de síntese.

Da mesma forma, se avaliou o comportamento das curvas de desmagnetização, obtidas para o material submetido a um processo de endurecimento por redução do tamanho de partícula, ou seja, moagem, conduzida por duas vertentes. Também aqui, os ímãs foram consolidados pela utilização de resina e metal de baixo ponto de fusão, para a confecção dos compósitos.

Foi avaliado o comportamento do conjunto composto pela geometria das curvas de desmagnetização e propriedades como coercividade e remanência, relacionando os resultados com estágios do processamento e síntese.

4.2.1 – Consolidação do $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

Em 1990, Coey e Sun, **(COEY; SUN, 1990b)** registraram que mediante a modificação intersticial com nitrogênio da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, se obtinha um material com potencial para a aplicação como ímãs. Esta afirmação está fundamentada nas excelentes propriedades intrínsecas da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, em conjunto a uma mudança da anisotropia de caráter planar, na fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, para eixo uniaxial, na fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, em decorrência da expansão volumétrica de até 6% **(SKOMSKI, 1996)** quando da introdução dos átomos de nitrogênio intersticialmente. Tudo isso, porém não garante que uma nitrogenação bem sucedida da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$, ou seja, N_x com $x=3$, possua as propriedades extrínsecas adequadas para a confecção de um ímã. Isto pôde ser confirmado, quando da confecção de ímãs, mediante a utilização de resina fenólica como aglutinante, para o material produzido por redução difusão em ciclo único sem nenhum tratamento posterior que viesse favorecer uma adequação da microestrutura. Na figura 4.12(a) está sendo apresentado o difratograma que confirma a obtenção da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2.9}$, onde o pico correspondente a fase ferro- α , não é encontrado. Na

seqüência a curva de desmagnetização representada pela figura 4.12(b) comprova, em razão do baixo valor da coercividade (< 300 kA/m), que a obtenção da fase em si não garante, necessariamente, propriedades adequadas. Neste caso, supõem-se que o baixo valor da coercividade seja em razão da microestrutura inadequada do material como foi produzido e ocasionado por possíveis pontos de nucleação em decorrência de defeitos superficiais nas partículas ou alguma nitrogação incompleta dos núcleos, como também de alguma oxidação superficial proveniente do processo de lavagem.

Essa baixa coercividade fica ainda mais evidente quando da presença da fase ferro- α em uma maior concentração como no caso da liga representada na figura 4.13, onde o pico correspondente ao ferro- α aparece numa relação de 0,063 com o pico principal da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,9}$. Mesmo nessa baixa proporção é evidente o prejuízo causado na coercividade pela redução desta à valores inferiores a 100kA/m confirmando novamente que em nada vale possuir-se a fase magnética se esta não sofrer um tratamento adequado para a otimização da microestrutura.

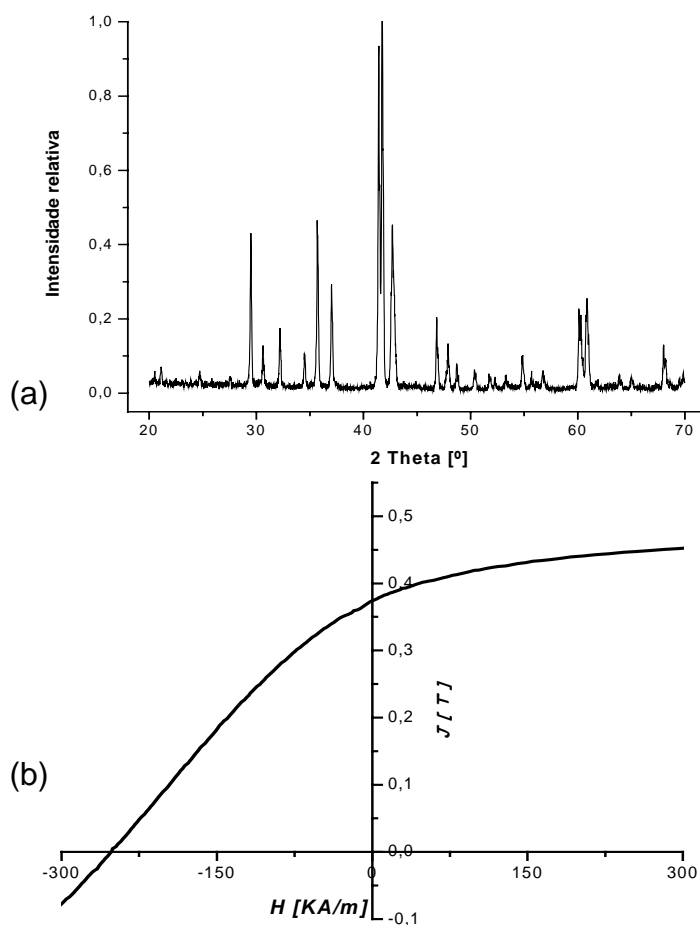


Figura 4.12 – Representação do difratograma (a) e curva de desmagnetização (b) para a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,9}$ produzida por R/D em ciclo único e nitrogenado. Não é observada a presença de ferro- α .

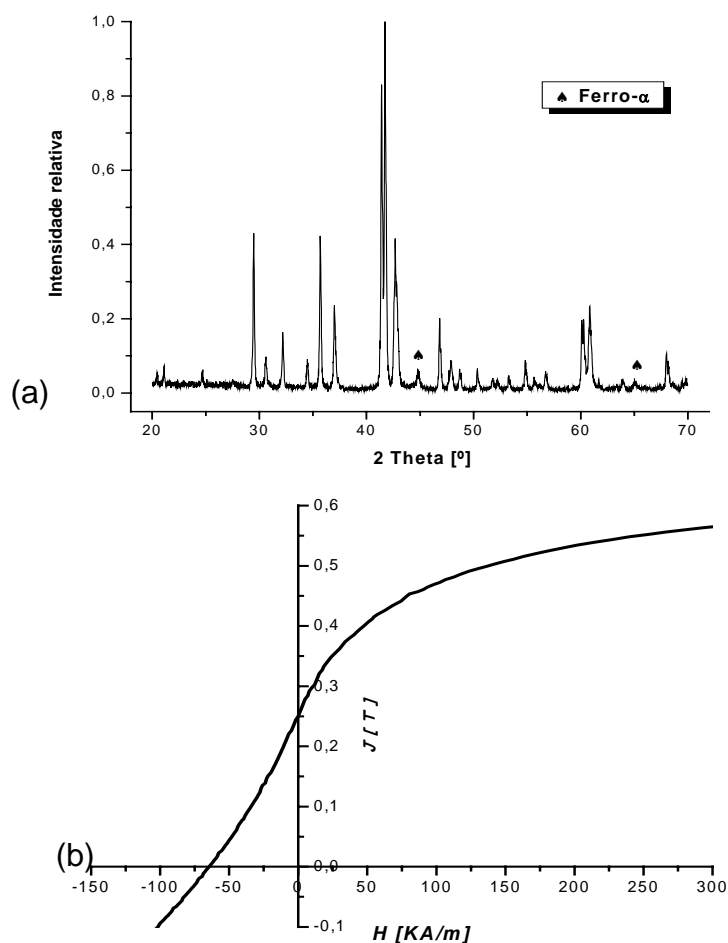


Figura 4.13 – Representação do difratograma (a) e curva de desmagnetização (b) para a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{2,9}$ produzida por R/D em ciclo único e nitrogenado. Observa-se a presença de ferro- α .

Com base nestes resultados, utilizou-se o compósito metálico com zinco para criar uma condição que propiciasse o endurecimento da fase, pois em seu estudo visando o aumento da coercividade para a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, Wendhausen (**WENDHAUSEN, 1995**) reportou a obtenção de coercividades superiores a 1,5 T, como consequência da reação do ferro da superfície das partículas com o zinco, quando da utilização deste como elemento de ligação dos ímãs compósitos, pela formação da fase paramagnética entre o ferro e o zinco que atua como agente de desacoplamento magnético entre as partículas.

Um aumento na coercividade entre 400 e 900% foi constatado quando da substituição da resina fenólica, utilizada como meio aglutinante nos casos anteriores, pelo pó de zinco metálico e submetendo a peça, após conformação, a um tratamento térmico de sinterização.

Utilizaram-se como parâmetros para as variáveis temperatura e tempo de

processamento, os valores de 425°C por 30 minutos com base nos melhores resultados apresentados por Wendhausen (**WENDHAUSEN, 1995**).

Os ímãs correspondentes às curvas de desmagnetização da figura 4.14 foram submetidos a tratamentos térmicos idênticos, sendo que o menor valor observado para a coercividade foi associado à maior presença da fase ferro- α no material constituinte do ímã composto de matriz metálica correspondente à curva da figura 4.14(b).

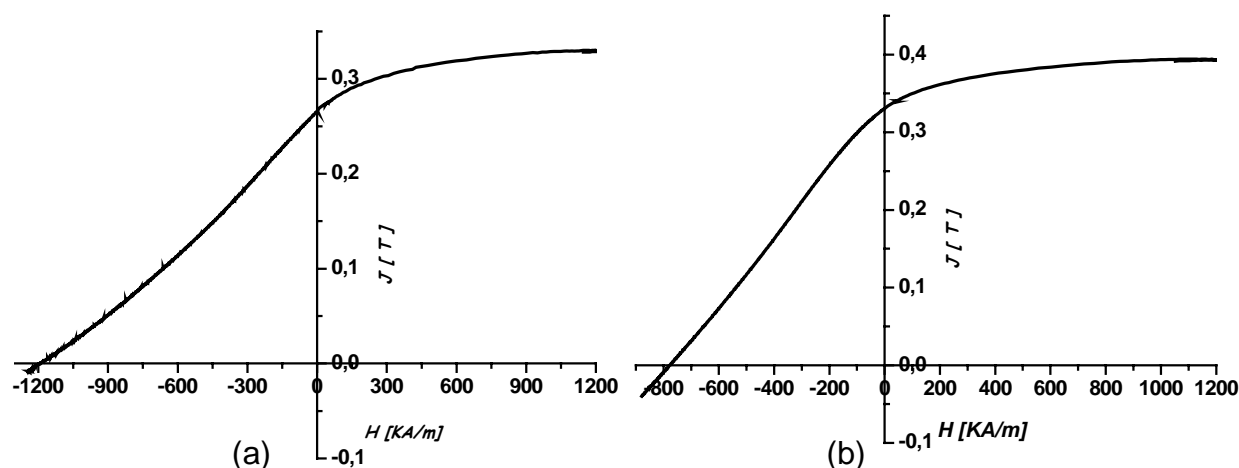


Figura 4.14 – Curvas de desmagnetização para ímãs compostos com zinco para (a) material que não apresentou a fase ferro- α e (b) Apresentou a fase ferro- α .

Outra hipótese para o menor valor da coercividade está relacionado ao tempo de reação para a temperatura de 425°C que pode ter sido insuficiente para reagir de forma efetiva com toda a fase ferro- α presente.

Observa-se, também, uma tendência a um abaulamento côncavo das curvas de desmagnetização no segundo quadrante, afastando-as da tendência que vinham apresentando no primeiro quadrante.

Esta concavidade foi associada por Wendhausen e colaboradores (**WENDHAUSEN et al., 1991**) como um indicativo da presença de fase magneticamente mole oriundas de sinterizações muito intensas, pela cinética da reação do zinco com a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ durante o processo de sinterização. Ainda segundo Wendhausen, (**WENDHAUSEN, 1998**) primeiro forma-se a fase $\text{Sm}_4\text{Fe}_{35}\text{Zn}_{61}$ em torno das partículas de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$; esta camada externa as partículas acaba reagindo com o interior da partícula com o decorrer da sinterização formando fases mais estáveis onde se inclui $\text{Sm}_2\text{Zn}_{17}$, $\text{Sm}_{13}\text{Zn}_{58}$ e ferro- α .

Desta forma, percebe-se uma concavidade mais acentuada para o material que inicialmente não apresentava ferro- α , figura 4.14(a), sugerindo uma maior decomposição da fase constituinte das partículas. Em contrapartida o material que apresentou ferro- α anterior à sinterização demonstra uma concavidade menos acentuada, sugerindo que para o tempo de 30 minutos de tratamento térmico há inicialmente uma maior reação com o ferro- α presente do que com a fase magneticamente dura.

Outra possibilidade para a ocorrência da concavidade e conseqüente redução na quadratura da curva de desmagnetização, pode estar associada a uma nucleação desordenada em decorrência da presença de partículas aglomeradas no pó com o qual é constituído o ímã compósito. Neste pó, a reação com o zinco, no decorrer do processo de sinterização, ocorre de forma mais intensa na fração mais fina do pó, fazendo com que ocorra uma reação não homogênea do zinco com a totalidade do pó, devida a uma maior superfície específica das partículas isoladas em relação aos aglomerados, favorecendo o aparecimento de fase magneticamente mole.

Uma possibilidade para a solução dessa barreira seria a utilização de partículas numa fração de pó mais estreita que poderia ser obtida mediante peneiramento. Porém, novamente se esbarra numa dificuldade de processamento, que é efetuar a classificação granulométrica de partículas menores que $5\mu\text{m}$ em uma escala suficiente para a obtenção de vários gramas de pó necessários para o ímã.

Uma segunda alternativa para a obtenção de resultados mais promissores é a realização de moagem visando a quebra dos aglomerados e conseqüente melhoria na fração volumétrica, como será discutido nas seções seguintes.

O baixo valor da remanência ($\approx 0,3T$) é atribuído à diluição da fase magnética por outros constituintes não ferromagnéticos presentes no ímã, tais como os elementos ligantes zinco e resina utilizada na confecção do compósito e porosidades decorrentes de preenchimento inadequado durante a etapa de conformação, pois as partículas tendem a ficar aglomeradas devido ao caráter magnético após terem sido submetidas a um campo magnético durante o processo de lavagem onde se magnetizam parcialmente. Para o caso particular dos ímãs aqui ensaiados, somente estes dois aspectos já somam praticamente 50% do volume do ímã.

Outro aspecto que contribui para a redução da remanência é a presença de aglomerados decorrentes da formação de contatos durante a fase de R/D como se pode observar na figura 4.16, que juntamente com o caráter policristalino das partículas produzidas utilizando como precursor o pó de ferro carbonila, figura 4.15, acabam por reduzir ainda mais a remanência do ímã.

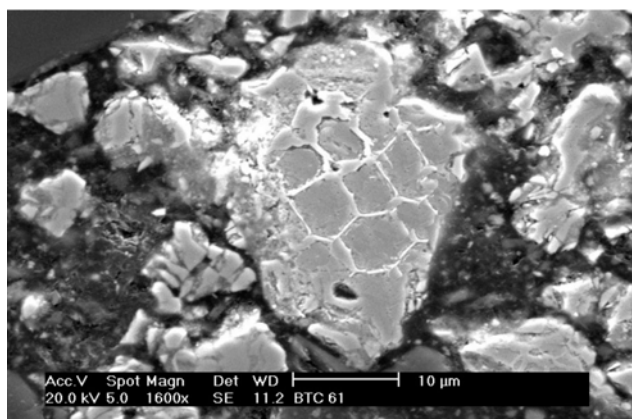


Figura 4.15 - Microscopia eletrônica de varredura mostrando o caráter policristalino de uma partícula de Sm-Fe-N produzido por redução difusão com base no ferro carbonila.

Pela análise da curva de desmagnetização percebe-se que a presença de ferro- α , mesmo em pequena escala, influencia no valor da saturação alcançada pela aplicação do campo durante o ensaio, elevando o valor desta em função da maior saturação do ferro.

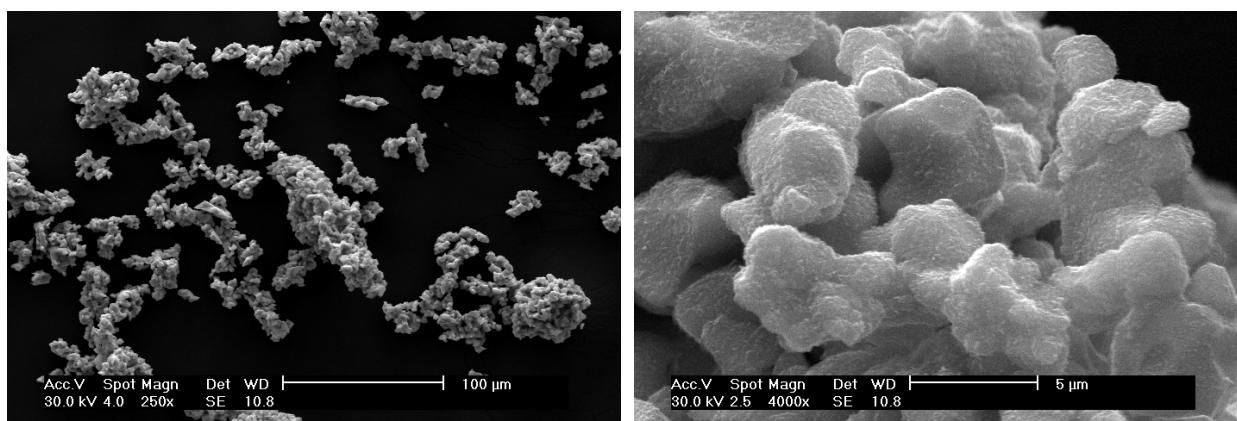


Figura 4.16 – Aspecto do pó da fase magnética após a lavagem. Nota-se a aglomeração das partículas atribuída a uma formação de contatos durante a fase de R/D.

Em razão da presença de ferro atuando como agente de nucleação de domínios reversos, aliada a uma falta de textura do material, os valores para o fator de forma das curvas de desmagnetização no segundo quadrante “ Q_{KJ} ” são extremamente baixos, independente do material utilizado como meio aglutinante, indicando o afastamento da curva de desmagnetização de uma geometria quadrática idealizada.

Tabela 4.1 – Valores de Q_{KJ} para os ímãs das figuras 4.12,13 e 14

	Compósito Polimérico		Compósito c/ zinco	
Figura	4.12	4.13	4.14(a)	4.14(b)
Q_{KJ}	0,18	0,08	0,09	0,14

4.2.2 – Moagem Mecânica

Como se verificou na seção anterior, a utilização de material como foi produzido, ou seja, sem nenhum processamento para adequação da microestrutura, não produz os resultados desejados às propriedades dos ímãs compósitos. Onde a baixa coercividade para os compósitos com resina fenólica e insuficiente remanência, em conjunto com uma geometria da curva de desmagnetização no segundo quadrante apresentando uma concavidade, são prejudiciais para a maximização do $(BH)_{Máx}$ e conseqüentes aplicações técnicas. A presença de uma fase magneticamente mole, além de aglomerados e fases não ferromagnéticas são apontadas como as principais responsáveis pelo baixo desempenho. Para minimizar estas deficiências optou-se pela utilização da moagem mecânica como meio para o isolamento da fase mole como, também, para a quebra dos aglomerados e conseqüente homogeneização da fração volumétrica.

Como foi mencionado no item 4.1 que trata da obtenção da fase $Sm_2Fe_{17}N_3$, quando se optou pela utilização do ferro carbonila Basf SM, os resultados iniciais foram obtidos mediante análises exploratórias onde se empregaram como precursores pós de ferro de diferentes origens.

Verificou-se relativa baixa textura em amostras produzidas com estes materiais que inicialmente se atribuiu a deficiência no alinhamento das partículas devida à presença de aglomerados.

Visando a quebra desses aglomerados utilizou-se uma etapa de moagem com um moinho vibratório de baixa energia, pois não havia interesse, até então, na redução do tamanho de partícula.

Pela análise da figura 4.17, onde são apresentadas as micrografias da fase obtida por redução difusão, em ciclo único, utilizando como precursor o pó de ferro carbonila da Basf CL antes e após a etapa de moagem, se observa a eficiência do processo de moagem em moinho vibratório na quebra dos aglomerados.

No entanto, mesmo verificando-se uma efetividade no processo de moagem, não foi observada melhora significativa na textura, levantando-se a hipótese de as partículas serem policristalinas, impossibilitando a orientação, em campo, das mesmas. Esta hipótese foi confirmada quando da realização de uma análise metalográfica verificando-se então a policristalinidade das partículas da liga Sm-Fe-N produzida, conforme pode ser observado na figura 4.15.

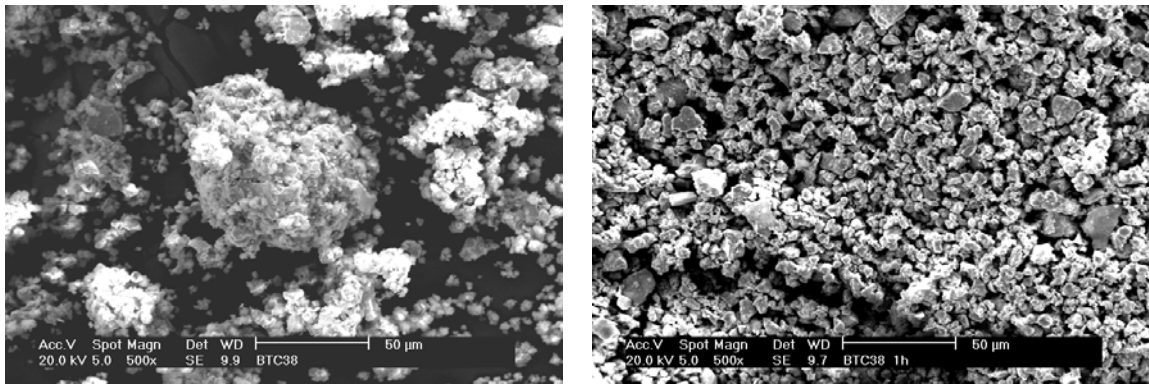


Figura 4.17 – Micrografias da liga Sm-Fe-N utilizando ferro carbonila CL onde fica clara a presença de aglomerados anterior à moagem e a quebra destes após 1 hora de moagem em moinho vibratório.

Visando a obtenção de partículas monocristalinas optou-se por uma moagem mais extensiva, porém precedida de uma etapa de fragilização por hidrogênio que, neste caso, fez o papel de uma espécie de moagem química, fragilizando os contornos de grão das partículas e permitindo uma melhora no alinhamento e, conseqüentemente, na textura do material na amostra produzida. Como conseqüência, obtiveram-se maiores valores de remanência como já foi demonstrado pelos gráficos da figura 4.1(a) e(d).

Com a constatação de que o valor da coercividade não aumentava com o aumento do tempo de moagem, utilizando, como agente, o moinho vibratório, o que se atribuiu à baixa energia envolvida no processo de moagem, foi utilizado um moinho de alta energia tipo SPEX para a realização dos ensaios subseqüentes.

Não se possuindo nenhum parâmetro de eficiência deste moinho, com relação a outros modelos de moinhos citados na literatura, para tempos de moagem e relação de massa entre bolas e material a ser processado, foram realizados experimentos exploratórios visando determinar as variáveis que seriam utilizadas no processamento do material utilizando o moinho SPEX.

Nesta etapa os ensaios foram realizados de forma seqüencial e as curvas de desmagnetização foram obtidas por VSM em razão da pouca quantidade de material disponível após cada período de moagem.

O material proveniente da lavagem da liga, depois de ter sido seco sob vácuo, foi acondicionado no interior do cadinho de moagem, junto com as esferas, na presença de hexano e posto a moer.

Após um período de tempo o cadinho foi aberto, quando se retirou uma quantia para a confecção do CDP, sendo o restante do material posto a moer até o próximo estágio. As curvas de desmagnetização para o material assim produzido e

representado na figura 4.18. mostram uma evolução para a coercividade com o incremento dos tempos de moagem se comparado ao material apenas nitrogenado onde se estima um valor de máximo para tempos de moagem entre 350 e 600 minutos.

Comparando a evolução da coercividade com os difratogramas de raios X correspondentes a cada etapa da moagem verifica-se que com o avanço dos tempos de moagem ocorre um alargamento dos picos o que sugere uma redução do tamanho dos cristalitos para os casos iniciais e uma amorfização da estrutura cristalina para os tempos de moagem acima de 600 minutos. Esta amorfização tem como causa a severa deformação imposta pela intensidade do processo de moagem.

Observou-se que para a curva representativa do tempo de moagem de 600 minutos ocorre uma concavidade semelhante àquela verificada para o material sinterizado com zinco. Na oportunidade, esta característica da geometria da curva foi associada à presença de fase mole decorrente da reação do zinco com a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$.

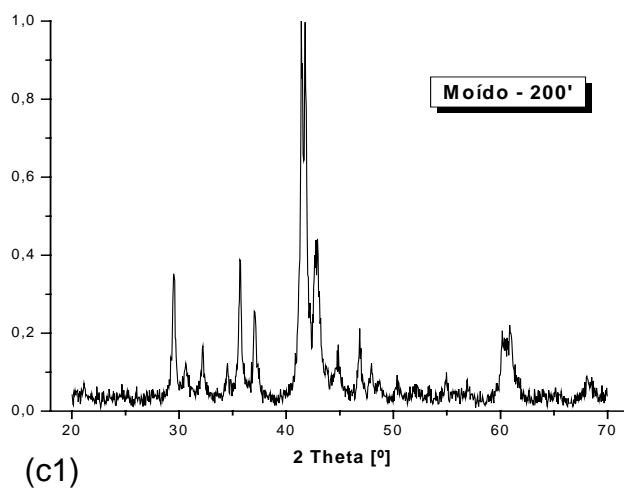
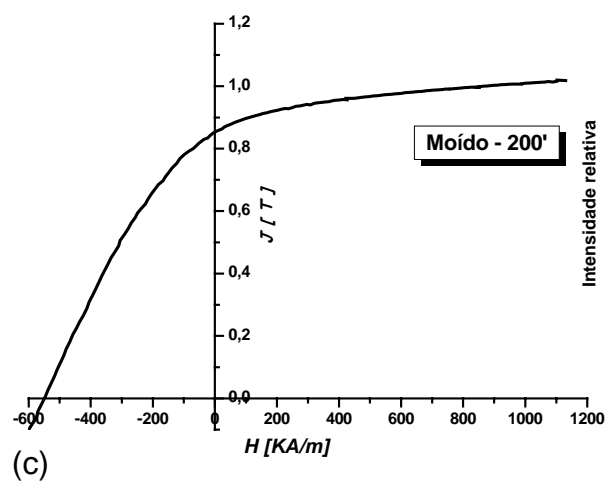
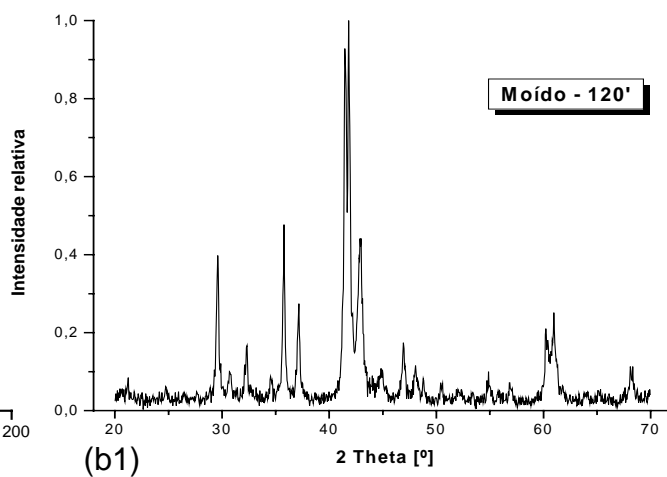
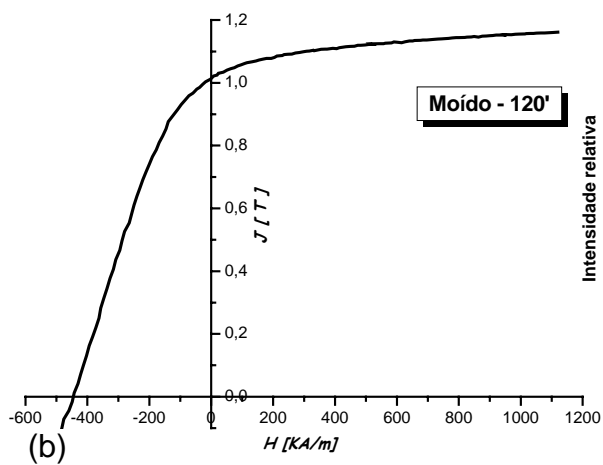
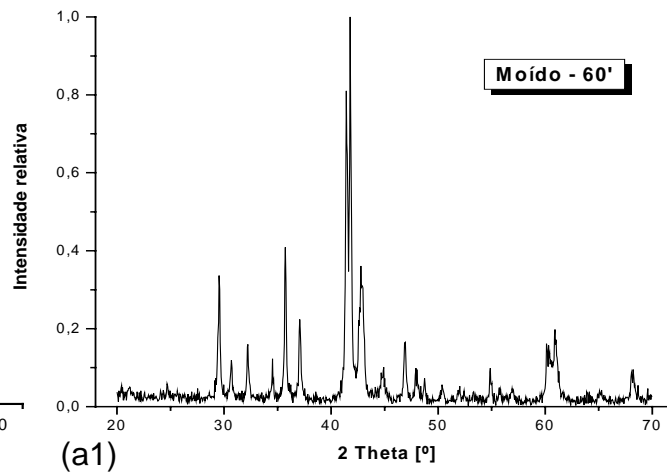
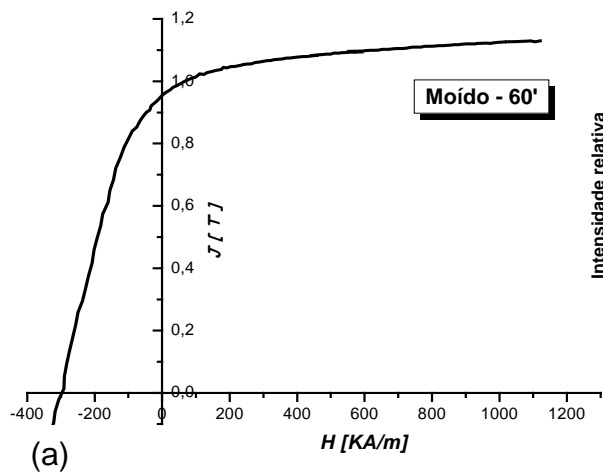
Neste caso a forma da curva não pode ser diretamente associada à presença de fase mole, mas a efeitos semelhantes induzidos pela severidade do processo de moagem, que como pode ser observado no difratograma correspondente, figura 4.18-(e1), provoca um alargamento dos picos correspondentes à fase dura sugerindo uma redução do tamanho de cristalito em conjunto com uma amorfização parcial.

Com o avanço do processo de moagem (900') ocorre a total destruição da estrutura cristalina fazendo o material adquirir o comportamento como se houvesse a presença de fase mole, reduzindo ainda mais a coercividade e acentuando o declínio da curva de desmagnetização.

Uma possibilidade de acompanhar a redução do tamanho de cristalito induzida pela deformação é mediante a utilização da formula de Scherrer (**CHUNG et al., 1992**) com a qual se obtém uma estimativa média do tamanho médio do cristalito e cujos dados para a obtenção das variáveis são obtidos diretamente do difratograma de raios X.

Observou-se, confirmando as expectativas iniciais, que ocorre uma redução do tamanho médio do cristalito com o avanço do processo de moagem, justificando o estado isotrópico do material para moagens mais intensas.

Os valores obtidos para o tamanho dos cristalitos estão apresentados na tabela 4.2



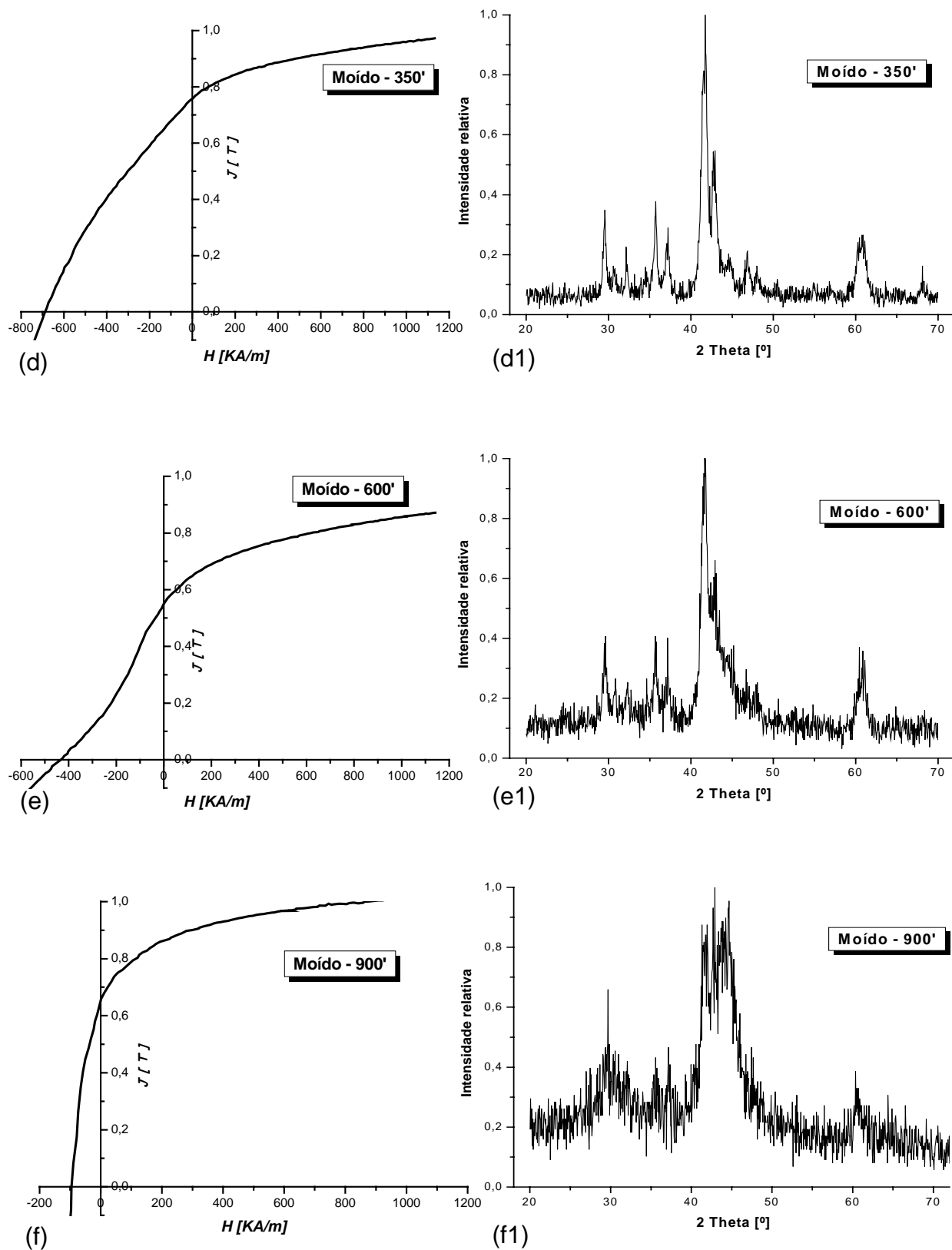


Figura 4.18 – Evolução do processo de moagem, obtida de forma seqüencial para tempos de 60 a 900 min, para a liga lavada anteriormente à moagem e ensaiada no VSM.

Tabela 4.2 – Valores para o tamanho médio do cristalito calculados pela fórmula de Scherrer para o material da figura 4.18

Tempo [min]	200	350	600
<i>Tamanho médio do cristalito <d> [nm]</i>	27	15	13

Outra característica importante na avaliação de um material magnético duro é a sua textura que, como já foi dito anteriormente, nos fornece a capacidade das partículas se alinharem em um campo externo durante a conformação da amostra e reflete os valores alcançados pela remanência. O gráfico da figura 4.19 expressa a tendência da variação da textura das amostras para o material da figura 4.18, onde se verifica um aumento na textura para tempos inferiores a 170 minutos, indicando uma melhor eficiência na moagem, nos estágios iniciais, para a obtenção de partículas monocristalinas. No entanto para tempos superiores, a redução do tamanho do cristalito e amorfização induzida pela deformação acabam reduzindo a mesma, tornando o ímã inadequado para aplicações de alta performance.

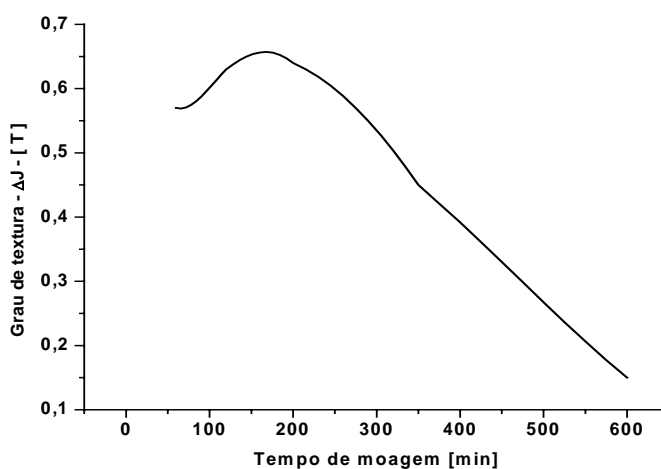


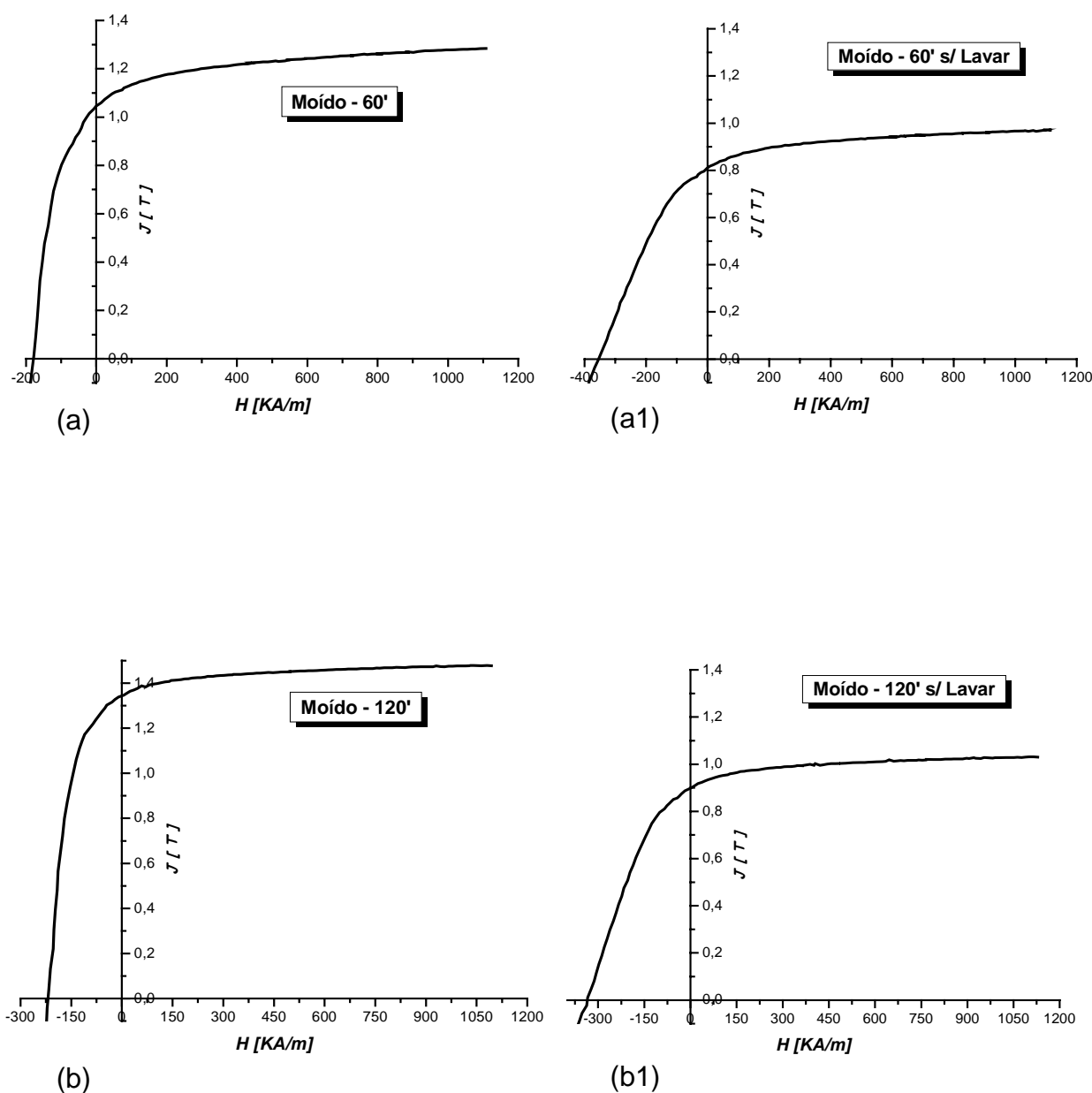
Figura 4.19 – Representação da evolução da textura em função do tempo de moagem para o material da figura 4.18.

Numa tentativa de evitar a exposição do material a ser submetido ao processo de moagem a um ambiente propenso à oxidação, como é o caso da etapa de lavagem onde o material é exposto a água e ácido para a retirada dos resíduos da redução difusão, o material foi submetido à moagem juntamente com os produtos

remanescentes do processo de R/D e posterior nitrogação, ou seja, como saiu do forno.

As condições de moagem se assemelham àquelas aplicadas ao material lavado e os resultados das curvas de desmagnetização são apresentadas figura 4.20.

Após cada intervalo de moagem o material era lavado para a posterior confecção dos CDP. Para avaliar se a lavagem tinha alguma influência sobre as propriedades magnéticas, foram confeccionados CDP sem submeter o material a lavagem, apenas moído.



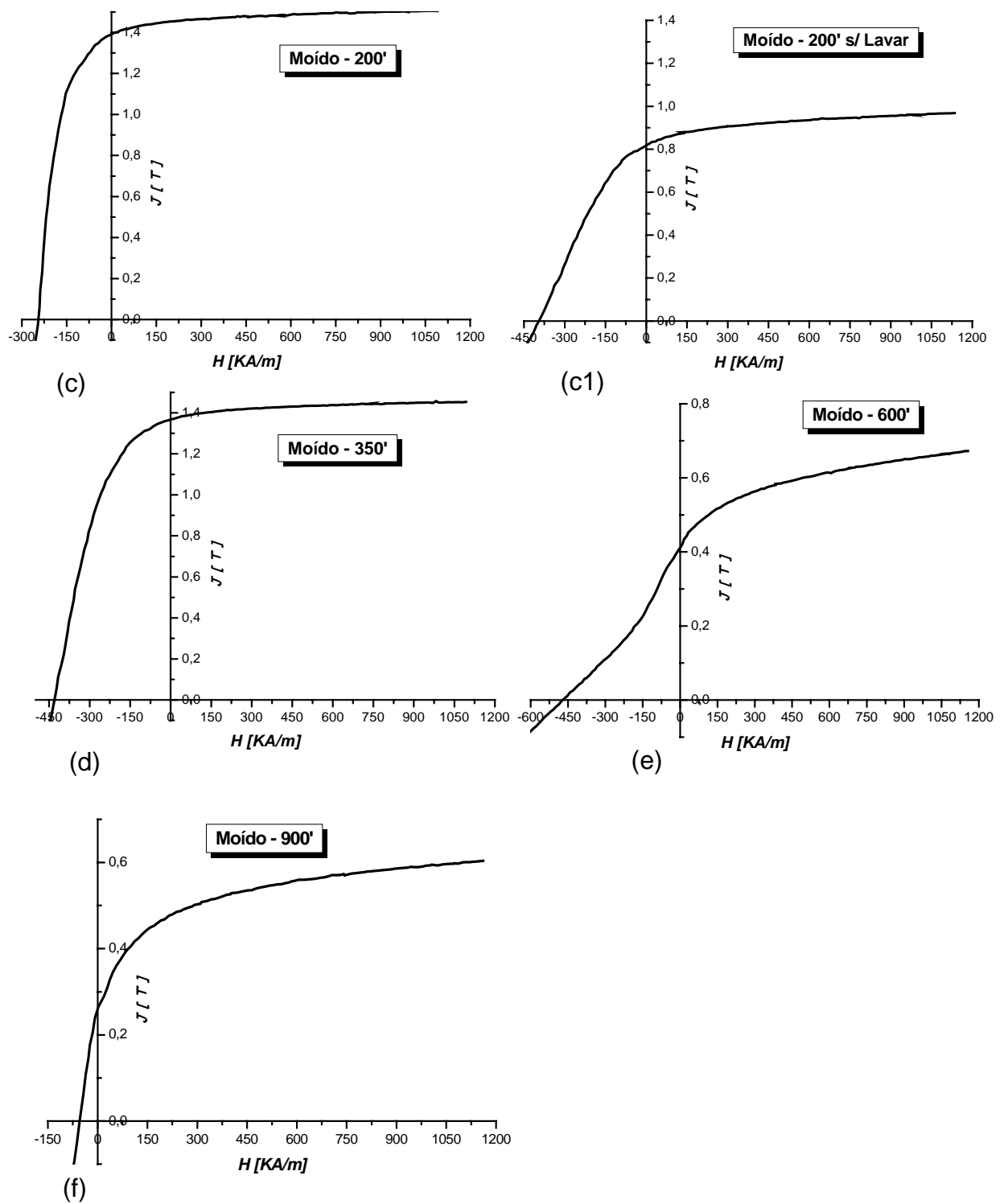


Figura 4.20 - Evolução do processo de moagem, obtida de forma seqüencial para tempos de 60 a 900 min, para o material produzido por R/D como saído do forno e ensaiado no VSM.

Verificou-se que para o material que não sofreu lavagem a coercividade alcançou valores significativamente maiores, se comparada ao material moído nas mesmas condições, porém lavado, indicando que o processo de lavagem tem influencia negativa no valor da propriedade, primeiro pela maior probabilidade de oxidação em

razão da maior área superficial do pó moído, como, também, pela perda das partículas de menor tamanho quando do descarte da água entre as diversas trocas necessárias para a retirada completa dos resíduos.

Para os estágios iniciais da moagem parece não ter havido uma evolução na coercividade o que, provavelmente, se deve a uma amenização das condições de moagem pela presença do óxido de cálcio e demais produtos da reação.

No entanto observaram-se ótimos resultados para a remanência onde valores próximos de 1,4 T para J_r são apenas $\approx 10\%$ inferiores ao valor da saturação teórica, indicando que a moagem com um agente amenizador deva ser responsável pela obtenção de partículas monocristalinas, sem no entanto impor uma deformação excessiva à estrutura cristalina que venha reduzir o valor da remanência como foi observado para o caso do material lavado nas mesmas condições de moagem.

Analisando o aspecto das curvas quanto a sua geometria, para as situações onde o material foi submetido à moagem com e sem os resíduos da etapa de redução difusão, é possível verificar uma melhora na quadratura das curvas tanto para a curva de desmagnetização no segundo quadrante (Q_{KJ}), equiparando-se a valores obtidos para um material híbrido entre Sm-Fe-N e Nd-Fe-B magnetizado em campo pulsado de 4000kA/m (**YAMASHITA; FUKUNAGA, 2006**), quanto para a curva num aspecto mais amplo (Q_{KS}), com o avanço dos tempos de moagem, para a situação em que os resíduos estavam presentes. Esta melhora pode ser atribuída a uma boa orientação das partículas em função da eficiência da moagem na obtenção de partículas monocristalinas.

O mesmo comportamento não se verificou para a situação onde ocorreu a lavagem anterior à moagem pois, neste caso, os valores para a coercividade aumentavam de maneira mais expressiva ao mesmo tempo em que ocorria o abaulamento da curva, caracterizando uma mudança no mecanismo de endurecimento de nucleação de domínios para nucleação inomogênea em conjunto com ancoramento das paredes de domínio “pinning” (**BUSCHOW; BOER, 2004**) em razão da imposição de defeitos à micro estrutura em função da deformação imposta pela severidade do processo de moagem.

Os valores obtidos para os índices indicativos da quadratura com base numa curva idealizada para os materiais moídos com e sem os resíduos do processo R/D são apresentados na tabela 4.3

Tabela 4.3 – Valores de Q_{Ks} e Q_{KJ} para as curvas da figura 4.18 e 4.20

Tempo [min]	Lavado		Moído c/ Ca / lavado		Moído e CDP c/ Ca	
	Q_{Ks}	Q_{KJ}	Q_{Ks}	Q_{KJ}	Q_{Ks}	Q_{KJ}
60	0,72	0,20	0,76	0,29	0,68	0,26
120	0,68	0,27	0,84	0,38	0,77	0,24
200	0,58	0,20	0,85	0,40	0,67	0,25
350	0,46	0,19	0,78	0,40	---	---
600	0,41	0,04	0,37	0,11	---	---
900	0,6	0,18	0,54	0,15	---	---

4.2.2.1 – Ímãs compósitos para liga lavada anterior à moagem

Até o momento as análises foram efetuadas para amostras ensaiadas no VSM, que nos fornece as propriedades relativas apenas ao material ensaiado sem levar em consideração fatores como volume da fase não ferromagnética, dificuldades de empacotamento do pó na matriz de compactação, desalinhamento durante o processo de compactação entre outros.

Para avaliar não somente o material, mas o conjunto composto por todos os elementos que compõem o ímã, foi processada uma seqüência de moagem em material lavado para a confecção de ímãs a serem ensaiados no histeresígrafo, para se averiguar se o comportamento obtido nos ensaios iniciais se confirmava.

Pelas curvas representativas do ensaio para os ímãs confeccionados com resina fenólica, mostrados na figura 4.21, se observa que o aspecto geral das curvas segue a tendência já observada anteriormente nos ensaios de VSM. No entanto ocorre uma antecipação dos eventos significativos, como a degeneração da fase para tempos inferiores de moagem, 300 minutos ao invés dos 600 minutos observados anteriormente e o aumento da coercividade de forma mais expressiva para os estágios iniciais da moagem, atingindo seu máximo para tempos de moagem inferiores aos anteriormente necessários.

Esse comportamento é atribuído a uma variação mais rápida entre a massa de bolas do moinho e a massa do material a ser moído, uma vez que a massa de material necessária à confecção do ímã é bem superior à necessária para a confecção das amostras para o VSM. A energia transferida ao material pelas bolas se torna mais

intensa a cada etapa da moagem (**SURYANARAYANA, 2001**) degenerando a estrutura cristalina do material pela severidade da moagem.

De forma semelhante ao já observado anteriormente, a degradação do material é acompanhada pela presença de concavidade acentuada na geometria da curva de desmagnetização no segundo quadrante. Na curva referente aos 200 minutos de moagem, figura 4.21(C), observa-se uma leve tendência ao abaulamento côncavo, indicando que o tempo ótimo de moagem já foi ultrapassado.

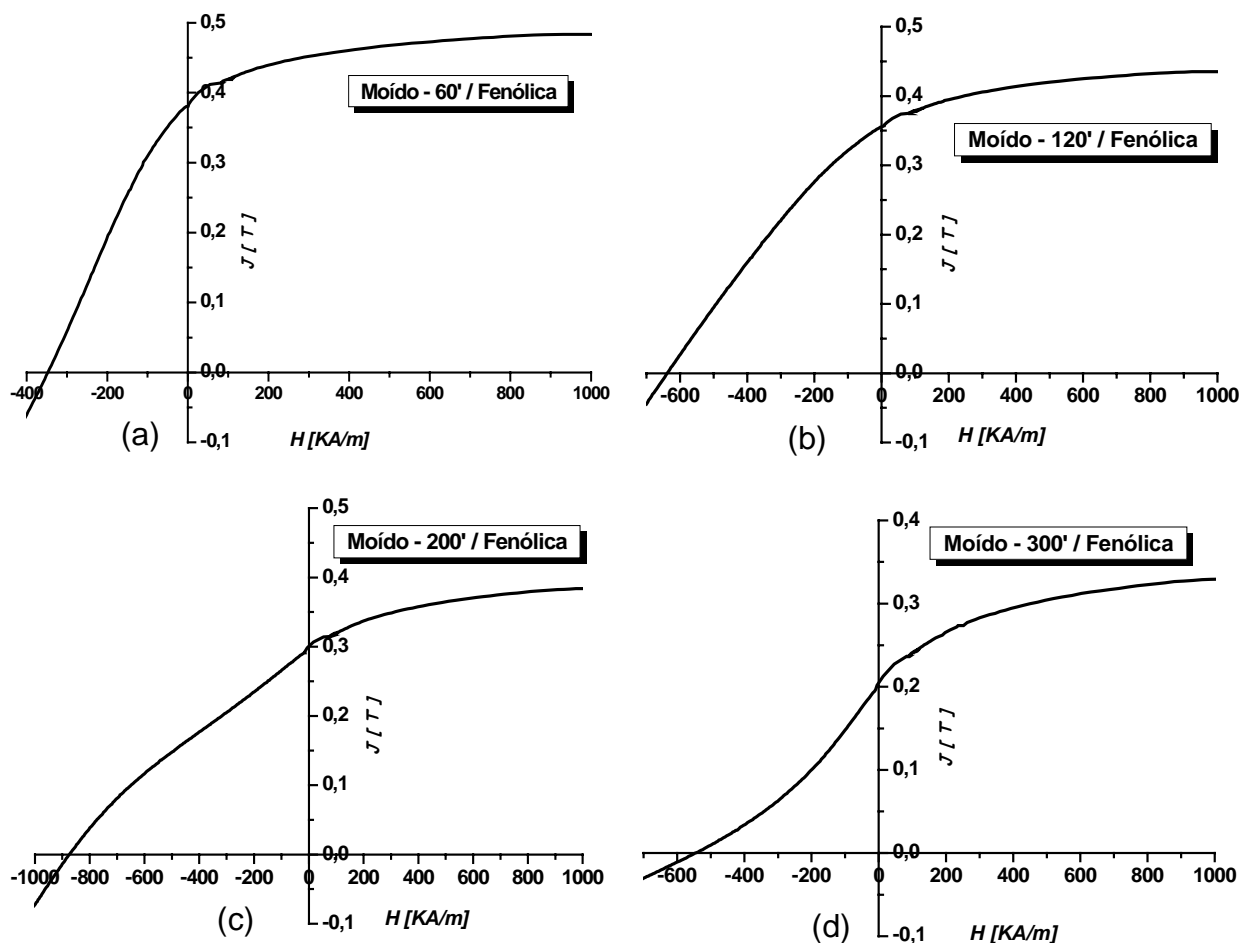


Figura 4.21 – Comportamento das curvas de desmagnetização obtidas em histeresígrafo para o ímã composto com resina fenólica obtido do material moído após lavagem

Ao serem confeccionados ímãs compostos com zinco utilizando-se o material processado sob as mesmas condições e onde foram mantidos constantes o tempo e temperatura de sinterização, não se obtiveram os resultados desejados, uma vez que a degradação do material verificou-se já nos estágios iniciais da moagem, como pode ser acompanhado pelas curvas de desmagnetização mostradas na figura 4.22.

Essa degradação prematura foi atribuída a um tamanho de partícula excessivamente reduzido, em consequência da intensidade da moagem. E em razão

da maior área superficial das partículas, propicia uma degradação mais acelerada da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ como consequência da cinética da reação com o zinco, como já registrado por Wendhausen (**WENDHAUSEN, 1998**), durante a fase de sinterização do ímã compósito.

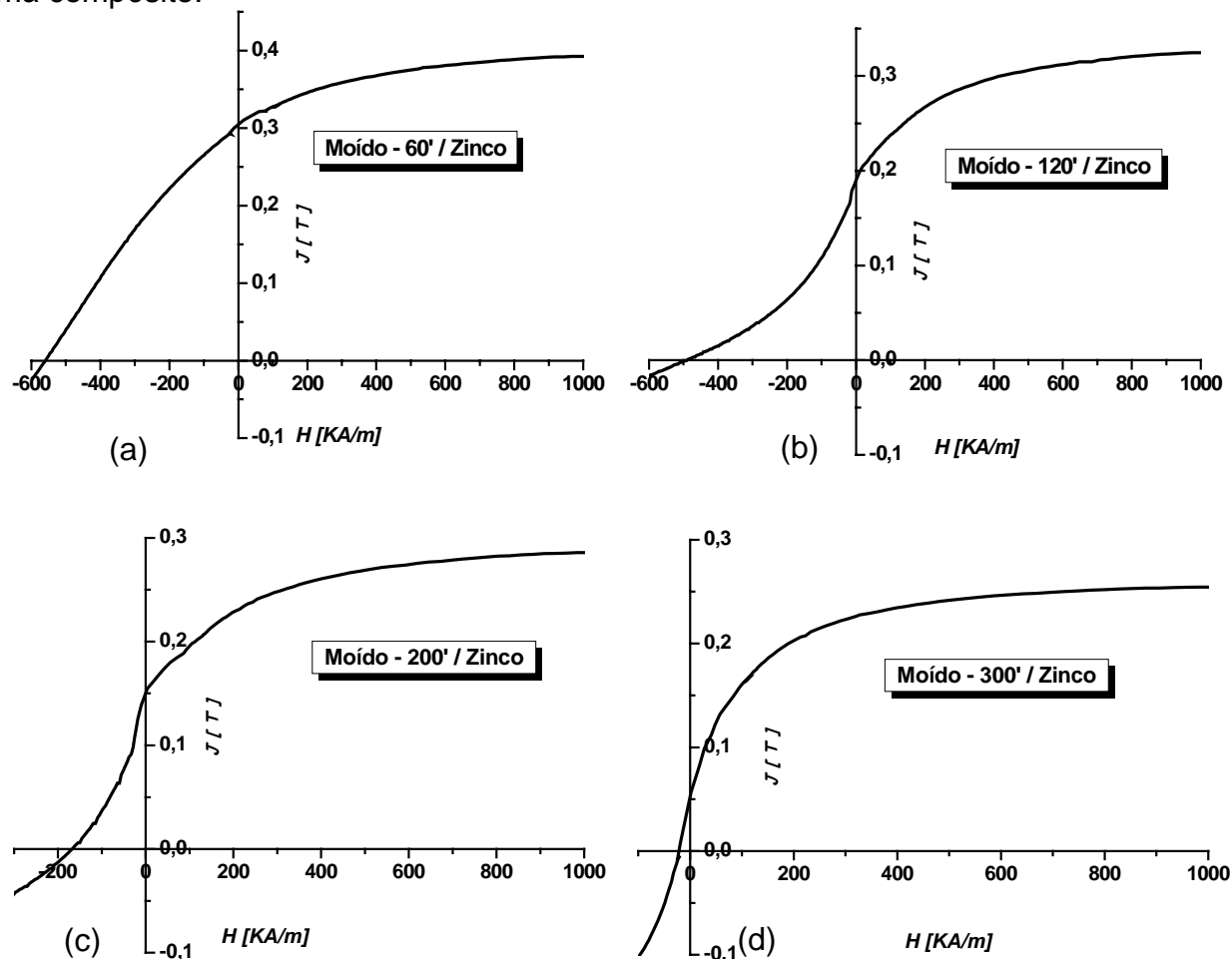


Figura 4.22 – Comportamento das curvas de desmagnetização obtidas em histeresígrafo para o ímã compósito com zinco obtido do material moído após lavagem

Pode-se constatar, pelo comparativo direto das curvas de desmagnetização das figuras 4.21 e 4.22 que mesmo apresentando uma concavidade mais acentuada, os compósitos com zinco se degradam completamente somente quando o material apresenta degradação por moagem excessiva, sugerindo que uma otimização com relação a tempos de sinterização possam conduzir a resultados mais promissores para o material lavado e processado por moagem.

Os baixos valores para a remanência são decorrentes da diluição da fase ferromagnética por elementos não ferromagnéticos, tais como a resina utilizada como aglutinante do compósito (30% em volume) e a presença de 20 a 30% de porosidade

como foi constatado através de cálculo. Junte-se a isso a dificuldade de alinhamento em campo, no momento do preenchimento da matriz, pela presença de aglomerados decorrentes da atração entre as partículas pré magnetizadas e pela presença de gradientes, decorrentes da preferência do pó em se posicionar inicialmente próximo às paredes da matriz, durante a carga, pela ação dos pólos magnéticos que se originam no interior da cavidade, quando a matriz está inserida no dispositivo de alinhamento. A formação destes gradientes no preenchimento provoca a movimentação das partículas durante a compactação, podendo desviá-las do eixo de alinhamento preferencial.

Os valores para os índices da quadratura para os compósitos com resina se assemelham àqueles obtidos para os CDP ensaiados no VSM, onde a curva referente a 120 minutos de moagem alcança os melhores resultados para Q_{ks} e Q_{KJ} e são 0,48 e 0,20 respectivamente. Contudo pela forma côncava das curvas dos compósitos com zinco originárias da degradação, só é possível obter-se um comparativo para o material moído por 60 minutos, onde Q_{ks} e Q_{KJ} são respectivamente 0,47 e 0,16.

4.2.2.2 – Ímãs compósitos para liga moída com resíduos da reação

Nesta seção serão retomados os ensaios com base nos resultados iniciais obtidos para o material moído na presença dos resíduos da redução difusão onde se verificou a possibilidade de obtenção de partículas de pó sem degradação das propriedades magnéticas para períodos de moagem inferiores a 600 minutos.

A obtenção de remanência elevada, aliada a uma boa quadratura da curva de desmagnetização fornecia indícios de pó monocristalino com boa possibilidade de alinhamento. No entanto, os ensaios foram conduzidos para os tempos de moagem que inicialmente apresentaram os resultados mais promissores, não se executando a série em seqüência como foi feito para o material lavado.

Desta forma surgiram alguns contratempos como quando no final do período de moagem do material seco se verificou o acúmulo de material compactado no fundo do cadinho sem que este tenha sofrido moagem. A princípio a solução encontrada foi a interrupção do ensaio ao longo do período de moagem para a verificação do estado do pó e, quando necessário, removê-lo da parede manualmente. Contudo, uma solução mais adequada ao problema foi a realização da moagem sob hexano.

A adição do hexano não só favoreceu a eliminação do material acumulado, como também facilitou a retirada do pó moído do cadinho no final do processo, que neste

caso foi facilmente removido da parede mediante um pincel, após a evaporação do hexano, o que não era o caso para o material moído a seco.

O aspecto visual do pó também era melhor se comparado ao material moído a seco, pois este último apresentava uma coloração negra no final do processo contra uma coloração cinza do material processado em hexano, dando indícios de uma menor oxidação deste último.

Em se tratando de ligas contendo terras raras, sempre ávidas por oxigênio, todas as precauções devem ser tomadas para evitar o contato do material com agentes oxidantes, em qualquer que seja a etapa de processamento, sob pena de uma degradação da fase magnética e conseqüentemente do ímã compósito.

Observou-se que a oxidação do material processado por moagem na presença de resíduos de cálcio é bem inferior ao processado por moagem após a etapa de lavagem.

Esta constatação foi realizada tanto pela comparação do aspecto visual, após moagem, quanto por indícios pirofóricos, pois o material moído a seco com resíduos de cálcio, após ter sido lavado, sofria combustão espontânea quando em contato com o ar atmosférico para tempos superiores a 600 minutos de moagem e quando moído sob hexano para tempos de 500 minutos ou mais, sendo que comportamento semelhante não foi observado, em nenhum momento, para o material lavado.

Estes fatos evidenciam a proteção à oxidação proveniente dos resíduos presentes ao material durante todas as etapas de processamento.

Pela análise das curvas de desmagnetização obtidas para os ímãs compósitos confeccionados com material moído a seco com os resíduos da reação, demonstradas na figura 4.23, percebe-se um comportamento semelhante no que diz respeito à evolução da coercividade com o tempo de processamento se comparado aos ensaios exploratórios, ou seja, um lento aumento nos estágios iniciais e um incremento mais acentuado ao avançar do tempo de moagem.

No entanto para o material moído sob hexano, percebe-se um incremento gradativo na coercividade, com o aumento dos tempos de moagem, como pode ser acompanhado pelas curvas da figura 4.24.

Para ambos os casos o lento avanço nos valores da coercividade foi associado a uma amenização da energia de moagem pela presença dos resíduos de cálcio, uma vez que tendência semelhante foi observada para as amostras confeccionadas sem a lavagem do material, conforme já foi mencionado e mostrado na figura 4.20(a1,b1,c1). Porém uma hipótese de que a lavagem teria influência direta nos valores obtidos em

razão da eliminação das partículas mais finas, pelas sucessivas trocas da água, necessita de uma investigação mais apurada.

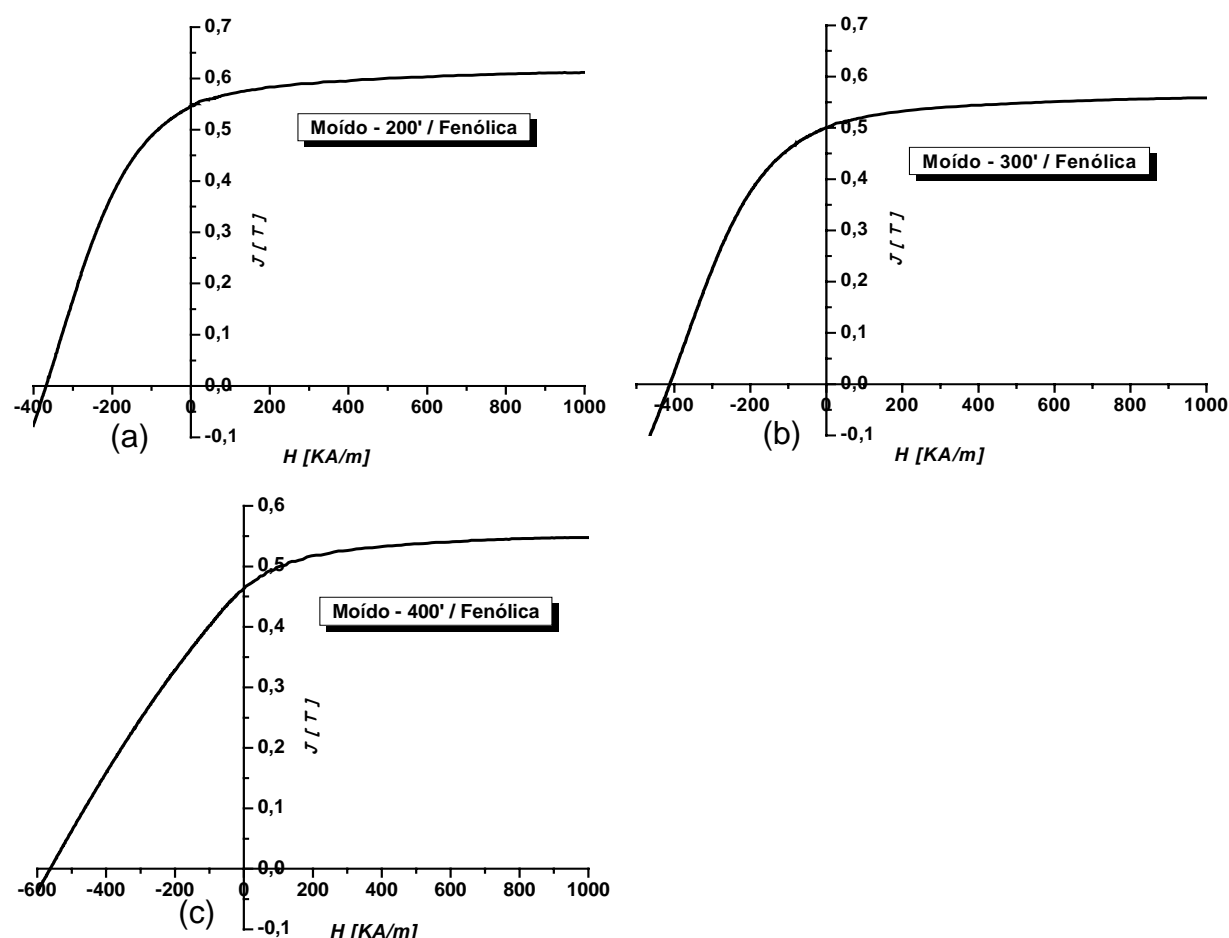


Figura 4.23 – Curvas de desmagnetização obtidas em histeresígrafo para o ímã compósito com resina fenólica obtidos do material moído a seco como saiu do forno.

Com essa lenta evolução na coercividade, o máximo valor alcançado está próximo dos 600 kA/m o que se verificou ser uma limitação ao processamento com os resíduos da redução difusão, pois para tempos de moagem de 500 minutos se verificou a degradação da liga moída a seco e oxidação violenta, mediante queima, para a liga moída sob hexano, como já foi mencionado anteriormente.

Vale no entanto registrar a possibilidade de obtenção de melhores resultados para a coercividade ao efetuar as etapas de mistura e conformação em ambiente isento de atmosfera oxidante.

Contudo o pó processado sob estas condições é mais apropriado à confecção de ímãs compósitos com zinco que apresentaram seus melhores resultados para tempos de processamento inferiores e igual a 200 minutos, conforme mostrado na figura 4.25 e

que está em concordância com as observações anteriores onde a degradação da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ foi atribuída à cinética da reação desta com o zinco, o que ocorre tanto mais intensamente quanto menor o tamanho de partícula.

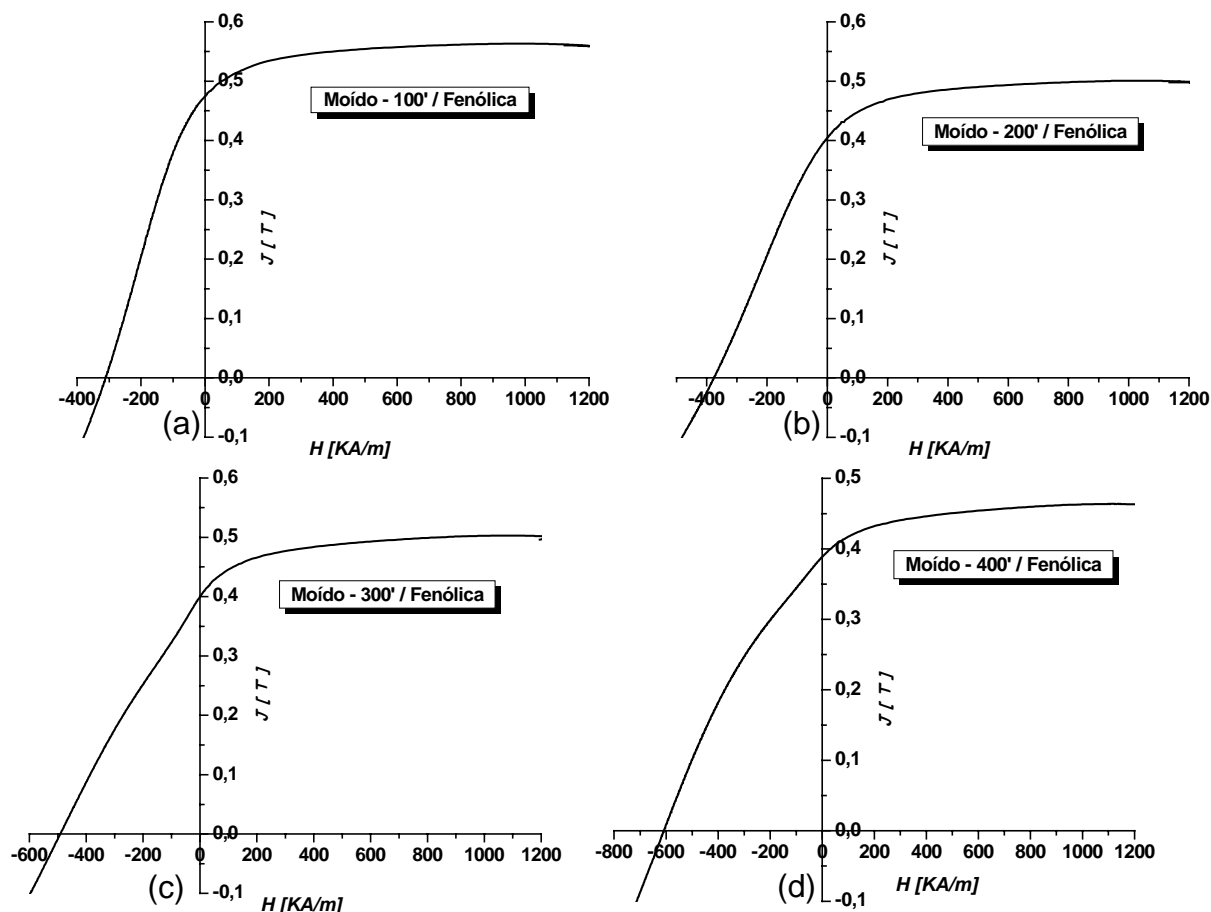


Figura 4.24 – Curvas de desmagnetização obtidas em histeresígrafo para o ímã compósito com resina fenólica obtido do material moído como saiu do forno sob hexano.

Verificou-se que os ímãs compósitos com zinco apresentam melhor estabilidade durante a fase de sinterização para o material moído a seco, e degradando de maneira mais intensa quando moído sob hexano, mesmo apresentando um comportamento semelhante quando conformado com resina fenólica. Especula-se que esta degradação mais intensa esteja relacionada a uma provável menor oxidação do material moído sob hexano, que por esta razão, reagiria de forma mais intensa com o zinco durante a sinterização. Contudo a confirmação desta hipótese ou não necessita de uma investigação mais aprimorada.

Pelo comparativo dos valores da remanência entre as curvas iniciais da figura 4.20 com o material processado e conformado com resina fenólica, verifica-se uma redução

do valor da remanência destes últimos em decorrência da fração de resina utilizada na conformação e da porosidade que, somados, ultrapassam os 50% em volume.

Com base nisso tem-se uma defasagem de 14 à 25% para o valor da remanência em relação ao valor teórico da saturação, já se descontando a fração de fase inerte presente no ímã, o que daria um valor para a remanência entre 1 e 1,3T para o material 100% denso.

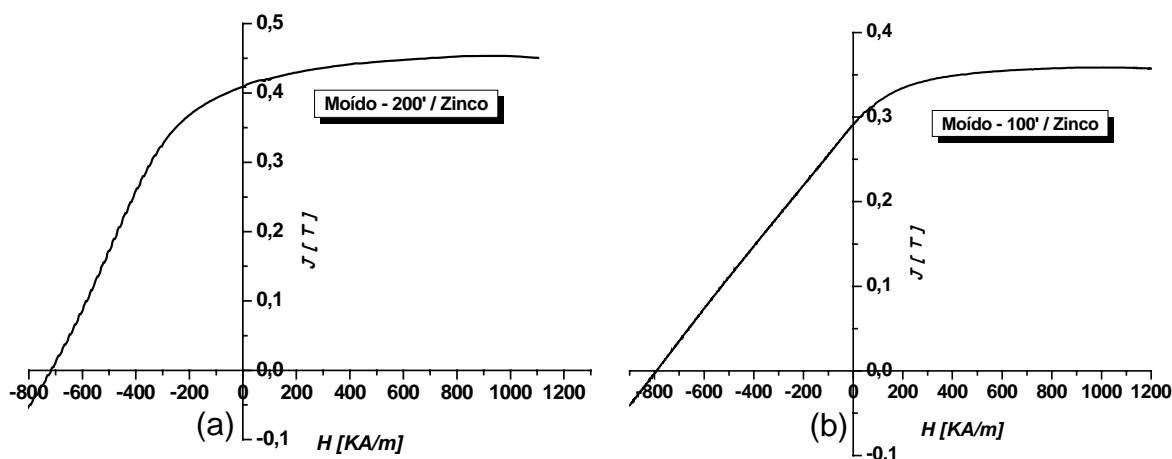


Figura 4.25 – Curvas de desmagnetização obtidas em histeresígrafo para o ímã composto com zinco obtido do material moído com resíduos (a) a seco (b) sob hexano.

Constata-se com isso a eficiência do processo de moagem com os resíduos da redução difusão na obtenção de partículas passíveis de alinhamento em campo e que, em consequência de uma moagem não tão intensa, possibilita uma fração volumétrica de pós mais estreita, em razão da quebra dos aglomerados, o que também se reflete por uma melhora da quadratura das curvas de desmagnetização, se comparada aos ímãs obtidos para o material moído sem esse agente amenizador.

Para as curvas obtidas para os compostos com zinco, observou-se um comportamento semelhante às curvas para o composto com resina fenólica, porém, com valores de remanência inferiores para o ímã obtido com o material moído sob hexano, figura 4,25(b), o que, provavelmente, é decorrente da intensidade da reação com o zinco que, como já foi observado, prejudica também a quadratura da curva.

O máximo valor alcançado para a coercividade está em torno dos 800 kA/m, valor este que provavelmente poderá ser otimizado por alterações nos parâmetros do tratamento térmico de sinterização com zinco.

5 – CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Síntese da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$

Com o surgimento da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ em 1990 os métodos de obtenção utilizados na síntese da fase tomaram por base os processos metalúrgicos convencionais de produção, ou seja, basicamente fusão seguida de vazamento em coquilha e fusão seguida de resfriamento rápido. Estes métodos, no entanto, apresentam desvantagens que levaram a utilização de técnicas não convencionais como a redução difusão, agilizando a obtenção da fase, porém, em razão da necessidade de lavagem entre as etapas de síntese, ocorria a oxidação da fase. Por essa razão, para a síntese da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, utilizou-se o processo de redução difusão em ciclo único, no qual o material é confinado na retorta do forno, sob atmosfera controlada, no início da etapa de redução e sendo exposto novamente à atmosfera ambiente, somente após o final da etapa de nitrogenação, quando então é pós-processado para adequação da fase à produção do ímã.

A performance da rota de processamento em ciclo único, no tocante à síntese da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$, frente a rotas convencionais, e a rota de R/D, onde a nitrogenação ocorre após a lavagem, deve-se a diversos fatores, entre os quais pode-se destacar a redução dos níveis de oxidação, decorrentes da presença dos resíduos de cálcio e do confinamento do cadinho, sob atmosfera controlada durante toda a síntese, e a conseqüente melhora na absorção dos átomos de nitrogênio pela partícula, possibilitando a obtenção de valores para N_x com $x = 2,9$. Além destes tem-se ainda a repetibilidade na obtenção da fase e a ausência da fase magneticamente mole ferro- α , após a etapa de nitrogenação.

A não constatação de ferro- α , tanto para a fase oriunda da mistura compactada no interior do cadinho, quanto para a mistura não compactada, em conjunto com a presença de fases ricas como, SmFe_7 e SmFe_5 para a mistura não compactada, evidencia o quão fundamental é o controle das condições de processamento para o sucesso na síntese da fase.

O processo de síntese em ciclo único, também propicia a intercalação de etapas intermediárias, como o processo de endurecimento por refino de microestrutura conhecido por HDDR, que visa a obtenção de um pó com características adequadas a

produção de um ímã compósito isotrópico no final do processo. No entanto, é exigido um controle mais apurado do processo. Contudo para o caso específico da utilização do ferro carbonila Basf SM como precursor da fase, o insucesso na produção da fase dura é decorrente da decomposição da fase magnética durante o estágio de nitrogação, em razão da intensa liberação de calor proveniente da cinética da reação da estrutura refinada, com o nitrogênio. Este insucesso, utilizando como precursor o pó de ferro Basf SM, não exclui a possibilidade de sucesso quando do emprego de pós de ferro com maior granulometria para a obtenção da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ endurecida.

A presença dos resíduos da redução/difusão, para a rota em ciclo único em nada interfere nos resultados da síntese – HDDR – modificação intersticial, ou seja, não interfere no resultado final da síntese.

Consolidação e Endurecimento magnético

Sob este tópico, faz-se um comparativo entre as técnicas de consolidação para ímãs compósitos com resina fenólica, frente a um meio de aglomeração alternativa utilizando zinco para o compósito com metal de baixo ponto de fusão. Este comparativo engloba, tanto a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ como foi produzida, quanto quando esta foi submetida ao processo de moagem como meio de adequação da microestrutura ao endurecimento magnético.

A fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ obtida por R/D em ciclo único., utilizando ferro Basf SM, como precursor da fase, o qual possui características geométricas favoráveis à produção de um material endurecível, não possui propriedades extrínsecas adequadas para aplicações em ímãs, desde que não sofra um processamento visando uma otimização da microestrutura. Pela utilização do processo de fragilização por hidrogênio (HD) é possível a obtenção da fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ completamente nitrogenada e isenta de ferro- α que seguida de um pós-processamento adequado (moagem) permite a obtenção de partículas com textura adequada para a produção de ímãs anisotrópicos.

A utilização do zinco como agente de união e desacoplamento magnético para a fase $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$, produzida por R/D em ciclo único com base no ferro Basf SM, na confecção de ímãs compósitos, é viável, desde que selecionados os parâmetros de sinterização adequados. É que em razão do reduzido tamanho de partícula, originária diretamente de processo R/D, bem como de pós-processamentos de moagem, ocorre rápida degeneração das propriedades em função da rápida reação com o zinco.

Entre as rotas de moagem investigadas, aquela onde se manteve o resíduo da reação, se mostrou mais efetiva para a melhoria das propriedades extrínsecas, como também para a melhora da geometria da curva de desmagnetização.

A rota de moagem do material na presença dos resíduos da R/D é mais efetiva na obtenção de material passível de alinhamento em razão de uma menor severidade da moagem, onde a presença dos resíduos atua como agente de amenização.

A presença dos resíduos da R/D reduzem os níveis de oxidação durante a moagem do material, tanto para o material moído a seco, quanto quando moído sob hexano, comparativamente ao material moído , sob hexano, após a lavagem.

Tempos de moagem inferiores a 200 minutos, para o material moído a seco na presença dos resíduos, são mais efetivos para a confecção de ímãs compósitos com zinco pois aliam as características de alinhamento do pó produzido com coercividade próxima de 1 T, sem deteriorar de forma excessiva a geometria da curva de desmagnetização.

6 - SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Dar continuidade à investigação na obtenção da fase magnética produzida em ciclo único, seguido de endurecimento por HDDR para materiais com partículas maiores, na tentativa de determinar se existe um limite mínimo para o tamanho de partícula.
- Investigar a possibilidade de, mediante HDDR, obter a fase magnética com características anisotrópicas semelhante ao que já ocorre com o Nd-Fe-B, que aliada ao ciclo único nos daria a oportunidade de obter a fase magnética em um tratamento único e contínuo.
- Trabalhar na elaboração de um dispositivo para prover o alinhamento em campo das partículas que evite os gradientes de preenchimento e conseqüentes gradientes de densidade, como é o caso do dispositivo utilizado neste trabalho.
- Determinar uma possível influência do processo de lavagem, após moagem, nos resultados da coercividade em decorrência da eliminação das partículas finas.
- Determinar as curvas de degradação para o compósito com zinco relacionando parâmetros de sinterização com tamanho de partícula obtida por diferentes processos.
- Fazer o levantamento das equivalências para os diversos modelos de moinhos mais comumente utilizados em trabalhos científicos para possibilitar a comparação entre resultados e permitir a reprodutibilidade dos mesmos.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ABDELKADER, A. M. ;DAHER, A. **Preparation of hafnium powder by calciothermic reduction of HfO_2 in molten chloride bath.** Journal of Alloys and Compounds. 2008.

BENECKI, W. **Magnetics Industry Overview - 2004 China Magnet Symposium Highlights Recent Industry Trends**

http://www.waltbenecki.com/uploads/2004_china_symposium_highlights_recent_industry_trends.pdf - 12/09/2008 - 20:30 2004.

BERNAL, S. **Characterization of Samaria Sample Stabilized in Air.** Journal of Less Common Metals, v.110, p.443. 1985.

BERTHEVILLE, B. ;BIDAUX, J.-E. **Alternative powder metallurgical processing of Ti-rich NiTi shape-memory alloys.** Scripta Materialia, v.52, p.507-512. 2005.

BERTOTTI, G. **Histeresis in Magnetism.** San Diego: Academic Press. 1998. 575 p. (Electromagnetism)

BIRMINGHAM, U. O. **Magnetic Hysteresis**

<http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic_materials/hysteresis.htm > 06/06/2005 2005.

BOARETO, J. C. **Preparação de pós para a produção de ímãs compósitos anisotrópicos à base de Sm-Fe-N.** Pos Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis - SC, 2006. 72 pg.

BOARETO, J. C., et al. Preparação do Composto Intermetálico $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ por Redução Calciotérmica. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.** Foz do Iguaçu - PR - Brasil. 15-19/11/2006, 2006, p.7422-7428

BOOKMANN, K. **Untersuchung von Ummagnetisierungsprozessen in Seltenerd - Übergangsmetall - Dauermagnetmaterialien.** Universität Erlangen - Nürnberg, Niederlauer, 1994. 81 pg.

BUSCHOW, K. H. J. ;BOER, F. R. D. **Physics of Magnetism and Magnetic Materials.** New York: Kluwer Academic Publishers. 2004. 182 p.

CHRISTODOULOU, C. N. ;TAKESHITA, T. **Sm₂Fe₁₇-Nitride-Based Permanent-Magnets Produced by the Hydrogenation Decomposition Desorption Recombination (HDDR) Process**. Journal of Alloys and Compounds, v.196, n.1-2, May 24, p.155-159. 1993.

CHUNG, D. D. L., et al. **X-ray Diffraction at Elevated Temperatures - A Method for In-Situ Process Analysis**. New York: VCH Publishers Inc. 1992

COEY, J. M. D., et al. **Nitrogenation of R₂Fe₁₇ Compounds - R = Rare-Earth**. Journal of Applied Physics, v.69, n.5, Mar 1, p.3007-3010. 1991.

COEY, J. M. D. ;SUN, H. A New Family of Rare Earth Iron Nitrides. **Sixth International Symposium on Magnetic and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys**. Pittsburgh Pennsylvania, 1990a

_____. A New Family of Rare Iron Nitrides. **Sixth International Symposium on Magnetic and Coercivity in Rare Earth-Transition Metal Alloys**. Pittsburgh Pennsylvania, 1990b

DEMPSEY, N. M. **Development of Coercivity in Sm₂Fe₁₇N₃; HDDR Processing and Swift Heavy Ion Irradiation**. Department of Physics, University of Dublin, 1998. 160 pg.

DEMPSEY, N. M., et al. **Improvement of the magnetic properties of HDDR Sm₂Fe₁₇N₃**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.157/158, p.99-100. 1996.

HAN, J., et al. **Anisotropic characteristic in HDDR Nd₁₃Fe₈₀B₇**. Materials Science Forum, v.10, n.3, p.26-29. 2003.

HARRIS, I. R. Magnet processing. In: J. M. D. Coey (Ed.). **Rare Earth Iron Permanent Magnets**. Oxford: Clarendon Press, 1996. p.336-380.

HESSE, R., et al. **Sm₂Fe₁₇ Prepared by calciothermic reduction- diffusion using diferent iron powders**. Materials Science Forum v.534-36, p.1365-1368. 2007.

_____. Sm₂Fe₁₇ prepared by Calciothermic Reduction and Diffusion using different Raw Materials and Processing Parameters. **SBPMat**. Florianópolis - SC - Brasil. 08-12/10/2006, 2006

IRIYAMA, T., et al. **Effect of Nitrogen Content on Magnetic Properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($0 < x < 6$)**. IEEE Transactions on Magnetics, v.28, p.2326-2331. 1992.

IZUMI, H., et al. **Zinc coatings on $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders by photoinduced chemical vapor deposition method**. Journal of Alloys and Compounds, v.261, p.304-307. 1997.

JANG, T. S., et al. **Fabrication of ultrafine Nd-Fe-B powder by a modified reduction-diffusion process**. Rare Metals, v.25, p.223-226. 2006.

JILES, D. **Introduction to Magnetism and Magnetic Materials**. New Delhi: Thomson Press Ltd. 1991. 440 p.

KANEKO, H.;KURINO, T. ;UCHIDA, H. Diffusion Mechanism of Nitrogen in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$. **7th Int. Symposium on Magnetic Anisotropy & Coercivity in RE-TM Alloys**, 1992, p.320-330

KATTER, M., et al. **Magnetic properties and thermal stability of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ with intermediate nitrogen concentrations**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.117, p.419 -427. 1992.

KAWAMOTO, A., et al. **$\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ magnet powder made by reduction and diffusion method**. IEEE Transactions on Magnetics, v.35, n.5, Sep 1999, p.3322-3324. 1999.

KAWANO, Y.;KUME, M. ;ICHINOMIYA, K. **Sm-Fe-N based alloy powder and process for producing the same**. United States: 11 p. 2002.

KIRCHMAYR, H. R. **Permanent magnets and hard magnetic materials**. Applied physics D, v.29, p.2763 - 2778. 1996.

KOBAYASHI, K., et al. **The Origin of the Enhancement of magnetic properties in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ ($0 < x < 3$)**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.247, p.42-54. 2002.

KOBAYASHI, K.;SKOMSKI, R. ;COEY, J. M. D. **Dependence of Coercivity on Particle-Size in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ Powders**. Journal of Alloys and Compounds, v.222, May 1, p.1-7. 1995.

KUHRT, C. **Review - Processing of permanent magnet materials based on rare earth-transition metal intermetallics.** Intermetallics, v.3, p.255-263. 1995.

KWON, H. W. ;PARK, S. U. **Study on the effect of repeated HDDR on the coercivity of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ material.** Journal of Alloys and Compounds, v.302, p.261-265. 2000.

LIU, T. Y., et al. **Nitrogenation Effect of Reduction-Diffusion $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ Powders.** IEEE Transactions on Magnetics, v.28, p.2593-2595. 1992.

MACHIDA, K., et al. **High-performance alloyed In metal-bonded magnets produced from $\text{Zn}/\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ powders.** Journal of Applied Physics, v.87, n.9, p.5317-5319. 2000.

MORIMOTO, K., et al. **Anisotropic HDDR-Treated Nd-Fe-B alloy flakes for mechanically oriented composite magnets.** Journal of Alloys and Compounds, v.393, p.311-315. 2005.

MÜLLER, K.-H., et al. **On the Formation of Zn-Fe Phases in Zn-Bonded $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Permanent Magnets.** Physica Status Solidi (a), v.133, p.K37. 1992.

NAKAYAMA, R. ;TAKESHITA, T. **Magnetic properties and microstructures of the Nd-Fe-B system during the hydrogenation-decomposition-desorption-recombination process.** Journal of Applied Physics, v.74, p.2719. 1993.

ORMEROD, J. ;CONSTANTINIDES, S. **Bonded permanent magnets: Current status and future opportunities.** Journal of Applied Physics, v.81, p.4816-4820. 1997.

PARKER, R. J. **Advances in Permanent Magnetism.** New York: Wiley Interscience Publication. 1989. 337 p.

PAWLIKA, P., et al. **Angular dependence of coercivity in Sm-Fe-N permanent magnets.** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.22-245, p.1334-1346. 2002.

SIDHU, R. K. **Influence of particle size of iron powder on the microstructure of Nd-Fe-B alloy powder prepared by reduction-diffusion.** Journal of Alloys and Compounds, v.346, p.250-254. 2002.

SKOMSKI, R. Interstitial modification. In: J. M. D. Coey (Ed.). **Rare Earth Iron Permanent Magnets**. Oxford: Oxford University Press Inc., 1996. p.178-217.

STEINGROEVER, E. **Magnetische Messtechnik**. Köln - Deutschland: Magnet - Physik: 88 p.

SUNG, H. W. F. ;CZESLAW, R. **A closer Look at the Histeresis loop for Ferromagnets - A survey of misconceptions and misinterpretations in textbooks**. Department of Physics and Materials Science,: 25 p. 2002.

SURYANARAYANA, C. **Mechanical alloying and milling**. Progress in Materials Science, v.46, p.1-184. 2001.

TAKESHITA, T. ;NAKAYAMA, R. **Proc. 10th Workshop on RE Magnets & their Applications**. Kioto Japan, 1989, p.551

TRAEBERT, H. A. **Processamento de materiais magnéticos duros à base de pó de $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$** . Departamento de Engenharia Mecânica Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

UCHIDA, H. H., et al. **Reaction Kinetics of N_2 absorption by $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$** . Journal of Alloys and Compounds, v.196, p.71-74. 1993.

WENDHAUSEN, P. A. P. **Magnetische Härtung Interstitieller Samarium-Eisen-Verbindungen**. Fakultät Maschinenwesen, Technischen Universität Dresden, Dresden, 1995. 100 pg.

_____. **Novos Materiais para Ímãs Produzidos via Metalurgia do Pó**. Departamento de Engenharia Mecânica, UFSC, Florianópolis, 1998. 73 pg.

WENDHAUSEN, P. A. P., et al. **Shape of Demagnetization Curves and Grain-Size Distribution of Zinc-Bonded $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Permanent-Magnets**. Physica Status Solidi a-Applied Research, v.129, n.1, Jan 16, p.K45-K49. 1992.

_____. **On the Role of Zn in $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Permanent-Magnets**. Journal of Applied Physics, v.73, n.10, May 15, p.6044-6046. 1993a.

_____. Preparation of Coercive $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ by HDDR. **13th Int. Workshop on RE Magnets & their Applications**. Birmingham, 1994a, p.831-840

_____. **Effect of Milling on the Magnetic and Microstructural Properties of $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$ Permanent-Magnets**. Journal of Applied Physics, v.75, n.10, May 15, p.6018-6020. 1994b.

_____. **Improvement of the Coercivity of Zinc Bonded Permanent-Magnets Based on $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$** . Physica Status Solidi a-Applied Research, v.127, n.2, Oct 16, p.K121-K124. 1991.

_____. **Modified $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_y$ Permanent-Magnets**. Ieee Transactions on Magnetism, v.29, n.6, Nov, p.2824-2826. 1993b.

WYSLOCKIA, J. J., et al. **Magnetic properties and intrinsic magnetic parameters of nanocrystalline Sm-Fe-N magnets**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.272-276, p.e1929-e1930. 2004.

YAMASHITA, F. ;FUKUNAGA, H. **Radially anisotropic $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ hybrid bonded-magnets using self-organization technique**. Journal of Alloys and Compounds, v.408-412, p.1350-1354. 2006.

YASUHARA, A., et al. **Microstructures and magnetic domain structures in $\text{Sm}_2(\text{Fe,Mn})_{17}\text{N}[\delta]$ powders studied by analytical electron microscopy and Lorentz microscopy**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v.295, n.1, p.1-6. 2005.

ZHANG, J. S.;CHEN, H. J. ;LIN, J. H. **On the synthesis of intermetallic compounds containing a volatile component: $\text{Ln}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Sb}_x$ ($\text{Ln}=\text{Nd, Sm}$)**. Journal of Alloys and Compounds, v.311, p.109-113. 2000.